Fünfgliedrige Sn- bzw. Hg-Heterocyclen
Darstellung und Untersuchung durch Elektronen-Kern-Resonanzspektroskopie

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULRICH REINER WEBER
aus Stuttgart

1984

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Fünfgliedrige Sn- bzw. Hg-Heterocyclen
Darstellung und Untersuchung durch Elektronen-Kern-Resonanzspektroskopie

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULRICH REINER WEBER
aus Stuttgart

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 16.April 1984

Dekan: Prof. Dr. J. Strähle

1.Berichterstatter: Prof. Dr. H.B. Stegmann

2.Berichterstatter: Prof. Dr. G. Jung

Abstract

WEBER, ULRICH REINER

Fünfgliedrige Sn- bzw. Hg-Heterocyclen.
Darstellung und Untersuchung durch Elektronen-Kern-Spektroskopie

Bis(triarylzinn)-oxide bzw. Triarylzinncarboxylate reagieren mit Brenzcatechinen in Gegenwart von Luftsauerstoff zu paramagnetischen Semichinon-Zinn-Komplexen, die als stabile Zwischenstufen durch ESR- und ENDOR-Spektroskopie untersucht werden. Fluor-substituierte Triarylzinn-Verbindungen zeigen außer den Protonen- und Zinnkopplungen eine Fluor-HFS. Durch Simulation der ESR-Spektren wird sichergestellt, daß bei diesen Systemen Triarylzinn-Kationen von den Semichinon-Anionen cheliert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplungen bei einigen Systemen kann als ein schnelles Gleichgewicht bezüglich der ESR-Zeitskala zwischen unterschiedlichen Permutationsisomeren gedeutet werden. Organylquecksilberhydroxide reagieren mit Brenzcatechinen in analoger Weise zu paramagnetischen Organylquecksilber-Semichinon-Komplexen. Durch ENDOR-TRIPLE-Resonanz-Untersuchungen werden die Spindichten in o-Benzosemichinonen bestimmt. Es wird nachgewiesen, daß die Spindichteverteilung im Semichinon-System signifikant von den Substituenten abhängt.

Die paramagnetischen Semichinon-Triarylzinn-Zwischenprodukte reagieren zu diamagnetischen C-O-Sn-Heterocyclen weiter, deren Strukturen o-Phenylendioxistannanen zugeordnet werden. Diese Struktur wird bei einem der Endprodukte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Bei der Darstellung von Triarylzinn-Verbindungen werden zwei Diarylzinnoxide synthetisiert, die als trimere Moleküle in einem Sn-O-Sechsring mit Twist-Konformation vorliegen.

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Organische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. H.B. Stegmann
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.B. Stegmann
danke ich aufrichtig
für die großzügige Förderung und sein stetes Interesse
an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Scheffler
danke ich für wertvolle Diskussionen
bei spektroskopischen Problemen.

Meinen Eltern und Beate

INHALTSVERZEICHNIS

A.	THEORETISCHER TEIL	1
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Untersuchungen paramagnetischer Ionenpaare aus o-Benzosemichinonen und Arylzinn-Verbindungen	3
1.	Vorbemerkungen über Ionenpaare	3
2.	Vorbemerkungen über Spindichteverteilung	6
3.	Vorbemerkungen zu ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Spektroskopie	7
4.	ESR- und ENDOR-Ergebnisse	14
4.1.	Untersuchung unter stationären Bedingungen	25
4.2.	ESR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen	31
4.2.1.	Einleitung	31
4.2.2.	Ergebnisse	34
5.	Bestimmung der Vorzeichen in o-Benzosemichinonen	42
6.	Diskussion	53
III.	Untersuchung diamagnetischer Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Triarylzinn-Verbindungen mit Brenzcatechinen	56
1.	Einführung	56
2.	Darstellung	57
3.	Spektroskopische Untersuchungen der diamagnetischen Reaktionsprodukte	59
4.	Kristallstruktur von 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-phenylendioxi-bis(o-trifluormethyl-phenyl)-(methanol)-Zinn(IV)	61
5.	Diskussion der Molekülstruktur	64

IV.	Untersuchung paramagnetischer Ionenpaare aus o-Benzosemichinonanionen-Radikale und Organylquecksilber-Kationen	66
1.	Einführung	66
2.	ESR-Untersuchungen	66
3.	Diskussion der Meßergebnisse	78
4.	Untersuchung von "Phantomradikalen"	81
V.	Darstellung und Struktur von Arylzinn-Verbindungen	88
1.	Mesitylzinn-Verbindungen	88
1.1.	Darstellung	88
1.2.	Spektroskopische Untersuchungen	89
1.3.	Röntgenstrukturanalyse von Dimesitylzinnoxid	91
1.3.1.	Diskussion der Molekülstruktur	97
2.	o-Trifluormethylphenylzinn-Verbindungen	98
2.1.	Darstellung	98
2.2.	Spektroskopische Untersuchungen	99
2.3.	Röntgenstrukturanalyse von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid	101
3.	m-Trifluormethylphenylzinn-Verbindungen	103
3.1.	Darstellung	103
3.2.	Spektroskopische Untersuchungen	104
4.	o- und p-Anisylzinn-Verbindungen	106
4.1.	Darstellung	106
4.2.	Spektroskopische Untersuchungen	107
VI.	Zusammenfassung	110
B.	EXPERIMENTELLER TEIL	113
I.	Allgemeines	113
1.	Aufnahme der Spektren	113
2.	Elementaranalysen	114

3.	GC-Untersuchung	114
4.	Simulation der Massenspektren	114
II.	Durchführung der Messungen	115
1.	Durchführung der ESR-Messungen	115
2.	Durchführung der ENDOR-Messungen	115
III.	Darstellung der Verbindungen	117
1.	Darstellung der Organozinn-Verbindungen	117
1.1.	Darstellung von Bis(triphenylzinn)-oxid	118
1.2.	Darstellung von Tris(pentafluorphenyl) zinntrifluoracetat	118
1.2.1.	Tetra-p-tolylzinn	118
1.2.2.	p-Tolylzinntrichlorid	118
1.2.3.	p-Tolytrispentafluorphenylzinn	119
1.2.4.	Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat	119
1.3.	Darstellung von Trimesitylzinnhydroxid	119
1.3.1.	Trimesitylzinnbromid	119
1.3.2.	Trimesitylzinnhydroxid	120
1.4.	Darstellung von Dimesitylzinnoxid	120
1.5.	Darstellung von Bis[tris(o-trifluormethyl-phenyl)zinn]-oxid und Bis(o-trifluormethyl-phenyl)zinnoxid	121
1.6.	Darstellung von Bis[tris(m-trifluormethyl-phenyl)zinn]-oxid	122
1.6.1.	Tetrakis(m-trifluormethylphenyl)zinn	122
1.6.2.	Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid	122
1.6.3.	Bis[tris(m-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid	123
1.7.	Darstellung von Tris(m-trifluormethyl-phenyl)zinnacetat	123
1.8.	Darstellung von Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid	123
1.8.1.	Tetra-o-anisylzinn	123
1.8.2.	Tri-o-anisylzinnchlorid	124

1.8.3. Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid 124

1.9. Darstellung von Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid 124

1.9.1. Tetra-p-anisylzinn 124

1.9.2. Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid 125

2. Darstellung von o-Phenylen-dioxy-diarylzinn-Verbindungen 129

2.1. 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-phenylendioxy-bis-(o-trifluormethylphenyl)-(methanol)-Zinn(IV) 129

2.2. 3,5-Di-tert.-butyl-o-phenylendioxy-bis-p-anisylzinn 129

2.3. 3,5-Di-tert.-butyl-o-phenylendioxy-bis-o-anisylzinn 130

3. Darstellung von 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)brenzcatechin 130

3.1. 2,6-Di-tert.-butyl-4-(triphenylmethyl)-phenol 130

3.2. 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-benzochinon-(1,2) 131

3.3. 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin 131

4. Darstellung von 3,6-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1,2) 131

4.1. Titanbrenzcatechat-Katalysator 131

4.2. 3,6-Di-tert.-butylbenzochinon-(1,2) 132

C. LITERATURVERZEICHNIS 133

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

o-Aminoaroxyle reagieren mit Triaryl-[1] bzw. Trialkyl-[2] stannanen praktisch quantitativ [3] zu paramagnetischen Zinn(IV)-Sauerstoff-Stickstoff-Heterocyclen mit fünffach koordinierten Zinnatomen [4].
Im Verlaufe dieser Reaktion wird wahrscheinlich durch einen Angriff des Oxylsauerstoffs nach einem intramolekularen S_{H^2}-Mechanismus eine Zinn-Kohlenstoff-Bindung gespalten. Werden Diorganylthalliumhydroxide [5,6] oder Triorganylzinnhydroxide [7] mit Brenzcatechinen in Gegenwart von Luftsauerstoff zur Reaktion gebracht, so entstehen zunächst paramagnetische symmetrische Thallium- bzw. Zinn-Komplexe. Die paramagnetischen o-Benzosemichinon-Organylzinn-Komplexe reagieren unter Homolyse von Sn-C-Bindungen nach obigem S_{H^2}-Mechanismus zu diamagnetischen Endprodukten weiter.

Die ESR-Spektren zeigen auf der low- und auf der high-field-Seite des Zentralspektrums zusätzliche Hyperfeinstrukturen, die der magnetischen Kopplung des freien Elektrons mit ^{117}Sn- und ^{119}Sn-Kernen zugeordnet wird. Aufgrund der ausgeprägten Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeiten der Zinnkopplung und des g-Faktors werden die paramagnetischen Reaktionsprodukte als Ionenpaare aus o-Benzosemichinonanionen-Radikalen und diamagnetischen metallorganischen Kationen aufgefaßt, die entsprechend des eingesetzten Lösungsmittels unterschiedlich solvatisiert sind. Für die diamagnetischen Reaktionsprodukte [7] wird die Struktur von o-Phenylendioxidialkyl- bzw. -diaryl-Zinn-Verbindungen vorgeschlagen. Allerdings konnten dimere Verbindungen nicht ausgeschlossen werden.

Definitive Aussagen über die Art des intermediär auftretenden Zinnkations und die Struktur des diamagnetischen Endproduktes waren bisher nicht möglich. Ziel der Untersuchung war

daher, weitere Organylzinn-Verbindungen zu synthetisieren, die geeignet sind, ESR-spektroskopisch die Zahl der Organylgruppen am Zinnkation nachzuweisen. Des weiteren Sollte aus einer Triorganylzinn-Verbindung und einem Brenzcatechin ein diamagnetisches Reaktionsprodukt mit guten kristallinen Eigenschaften isoliert werden, um eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können. Dadurch sollte die Struktur der diamagnetischen Heterocyclen endgültig geklärt werden.

Weiterhin sollte der Einfluß von sterischen und elektronischen Faktoren der Organylgruppen am Zinnkation auf die Stabilität der Zinnkomponente und auf die Größe der Zinnkopplung und des g-Faktors untersucht werden. Daher wurden die mit Brenzcatechinen umgesetzten Organylzinnverbindungen hinsichtlich ihrer organischen Reste stark variiert.

Zudem sollten Organylquecksilberhydroxide mit Brenzcatechinen umgesetzt werden, um den Einfluß des Zentralatoms auf die Eigenschaften paramagnetischer Metallkomplexe unter Anwendung der ESR-Spektroskopie zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen paramagnetischer Ionenpaare aus o-Benzosemichinonanionen und Organometallkationen ergab sich die Frage nach der Spindichtenverteilung im Radikalanion. Theoretische Interpretationen der Spindichten und ihrer Vorzeichen unter Anwendung verschiedener MO-Berechnungen, mit deren Hilfe experimentell ermittelte Kopplungsparameter zugeordnet werden könnten, lieferten widersprechende Ergebnisse [8]. Daher war es von Interesse, die relativen Vorzeichen durch ENDOR-TRIPLE-Resonanz-Untersuchungen experimentell zu bestimmen.

II. Untersuchung paramagnetischer Ionenpaare aus o-Benzosemichinonen und Arylzinn-Verbindungen

1. Vorbemerkungen über Ionenpaare

Der Begriff der Ionenpaare wurde von N. Bjerrum [9] im Jahre 1926 erstmals geprägt. E. Price [10] definiert Ionenpaare als Paare entgegengesetzt geladener Ionen mit einer gemeinsamen Solvatationshülle, deren Lebenszeiten genügend lang sind, um in Lösung als Paare erkennbare kinetische Einheiten darzustellen. Für diese Ionenpaare werden nur elektrostatische Bindungskräfte angenommen. Diese Coulomb'sche Anziehungskraft zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstanten ε des Lösungsmittels:

$$K_{Ion\text{-}Ion} = - \frac{Z_1^+ \cdot Z_2^-}{r^2 \cdot \varepsilon}$$

Bezüglich der Assoziation von Radikal-Anion mit einem Alkalimetall-Kation spricht F. Gerson [11] dann von einer Ionenpaarbildung, wenn sich das Kation genügend lange in unmittelbarer Nähe des Radikal-Anions aufhält und so die physikalisch-chemischen Eigenschaften des letzteren merklich beeinflußt.

Verschiedene Formen von Ionenpaaren werden diskutiert. Der Vorschlag, daß Ionenpaare in zwei unterschiedlichen Formen existieren können, kam von Winstein [12], Sadek und Fuoss [13] im Jahre 1954. Wenn das Ionenpaar nur durch ein Lösungsmittelmolekül getrennt ist, spricht man von einem "solvent-separated ion pair", während im "contact ion pair" sich Kation und Anion entsprechend ihrer Ionenradien annähern und über eine gemeinsame Solvatationshülle verfügen [14,15,16]. In anderen Publikationen [17,18,19] wird der Begriff "solvent-separated ion pair" neu ausgelegt und unterschieden zwischen "solvent-separated ion pair" und "solvent-shared

ion pair". Diese beiden Begriffe und deren Bedeutungen haben sich bis heute etabliert und sind neben weiteren Formen von Ionenpaaren in folgendem Solvatationsschema [20] zusammenfassend illustriert (S_1, S_x = Solvensmoleküle).

$$(A^-)_{solv} + (M^+)_{solv} \underset{K_{ass.}}{\overset{K_{diss.}}{\rightleftharpoons}} (A^-/S_x/M^+)_{solv} \overset{K}{\rightleftharpoons}$$

free ion pair — solvent-separated ion pair

$$(A^-/S_1/M^+)_{solv} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (A^-M^+)_{solv}$$

solvent-shared ion pair — contact ion pair

Einen der ersten ESR-spektroskopischen Beweise für die Existenz von Ionenpaaren erbrachten N.M. Atherton und S.I. Weissman [21], die in den Spektren des Assoziats zwischen dem Radikal-Anion des Naphthalins und Na^+ in THF eine Alkalimetall-Aufspaltung beobachteten. Die Na-Kopplungskonstante von ca. 1 G läßt auf einen engen Kontakt der Ionenpaare schließen. Gleichzeitig fanden sie neben den Quartetts der Na-HFS Linien einer zweiten Spezie, die sie dem freien Radikal-Anion zuordneten. Leitfähigkeitsmessungen von N. Hirota [22] ergaben jedoch, daß die Konzentration an freien Ionen zu niedrig ist, um die gefundenen Intensitäten zu erklären. Daher ordnete N. Hirota diese zusätzlichen Linien des ESR-Spektrums der Anwesenheit von "solvent-shared ion pairs" zu. Es konnte jedoch gezeigt werden [15], daß Kaliumsalze als Verunreinigungen an der Glasoberfläche oder Kalium als Verunreinigung im metallischen Natrium aus dem Natriumkation-Naphthalinanion-Assoziat durch Kationenaustausch Kalium-Ionenpaare bilden, die für die zusätzlichen Linien verantwortlich sind.

Bei den meisten der bisher untersuchten paramagnetischen Ionenpaare war das Gegenion ein Kation der 1. und 2. Hauptgruppe, das im ESR-Spektrum nur zu einer kleinen HFS-Kopplung Anlaß gab. Untersuchungen von paramagnetischen Ionenpaaren mit einem Diorganylthallium(III)-Kation [5,6] bzw. einem Triorganylzinn(IV)-Kation [7] als Gegenion zum Anion-Radikal zeigen erstmals im ESR-Spektrum große Kationen HFS-Kopplungen. Um das Problem der kleinen Kationkopplung bei Alkalimetallen, die oft im ESR-Spektrum aus Auflösungsgründen nicht zugänglich ist, zu umgehen, untersuchten W. Lubitz et al. [23] Ionenpaare aus Fluorenon-Ketyl-Radikale und Alkalimetallkationen unter Anwendung der ENDOR-TRIPLE-Resonanzspektroskopie. Die experimentellen Ergebnisse beweisen die Existenz von "contact ion pairs".

Es wurde bis heute sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen als auch durch experimentelle Bestimmungen von Solvatationsenthalpien erfolglos versucht, den Einfluß von Lösungsmitteln auf Ionen und neutrale Moleküle mit Hilfe unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten zu erklären [24,25]. Daher unterscheiden R.S. Drago und K.F. Purcell [25] vom Gesichtspunkt der Koordinationschemie zwischen koordinierenden und nicht-koordinierenden Lösungsmitteln. V. Gutmann [24,26] unterteilte die Solventien qualitativ und quantitativ in Donor- und Acceptor-Lösungsmittel. Donor-Lösungsmittel haben das Bestreben, mit einem Elektronenacceptor zu reagieren, während Acceptor-Solventien mit einem Elektronenpaardonor reagieren. Die Definition und die Quantifizierung der Donor- und Acceptor-Lösungsmittel sowie die Zahlenwerte für gängige Lösungsmittel sind in [16,20,26] publiziert.

Die Gültigkeit dieser Theorie und ihr Erfolg bei Anwendung auch auf paramagnetische Spezies wurde durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt. Die Stickstoffkopplung im Diphenylnitroxyl-Radikal konnte mit den Gutmann'schen

Acceptorzahlen sehr gut korreliert werden [27]. Eine Korrelation der g-Faktoren, $a_{^{14}N}$- und $a_{^{17}O}$-Kopplungen mit den Acceptorzahlen von 10 Lösungsmitteln wurde beim ^{17}O-labeled 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-1-oxyl-Radikal durchgeführt [28].
Jedoch konnten bei paramagnetischen Ionenpaaren die Donor- und Acceptor-Zahlen der verwendeten Solventien in keinem Fall mit den gemessenen ESR-Parametern wie g-Faktor und Metallkopplungskonstante korreliert werden [6,23].
W. Lubitz et al. [23] interpretierten die fehlende Korrelation damit, daß die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel von einer so hohen spezifischen Natur ist, die durch die Donorzahlen nicht berücksichtigt wird.

2. Vorbemerkungen über Spindichteverteilung

In einem o-Benzosemichinonanion-Radikal ist das freie π-Elektron über alle sp^2-hybridisierten Zentren delokalisiert. Zwischen der Verteilung des ungepaarten Elektrons auf die einzelnen Kohlenstoffatome und der Größe der π-σ-polarisierten Spindichte an den benachbarten Ringprotonen wurde von Mc Connell [29] folgende Beziehung gefunden:

$$a_H = Q^H_{C-H} \rho^\pi_C$$

Danach ist die Kopplungskonstante eines α-Protons, das an ein sp^2 hybridisiertes C-Atom gebunden ist, der Spindichte dieses Kohlenstoffatoms proportional.
Für Q_{C-H} wird theoretisch ein negatives Vorzeichen ermittelt. Die experimentell gefundenen Zahlenwerte für Q_{C-H} liegen bei -23 Gauß [11,30]. Das negative Vorzeichen stimmt mit der Vorstellung überein, daß die im σ-Orbital am Ort der Protonen polarisierte Spindichte derjenigen des π-Elektrons entgegengesetzt ist.
Der Kopplung des freien π-Elektrons mit β-Protonen, wie sie

in substituierten o-Benzosemichinonanionen-Radikale beobachtet wird, liegt eine als Hyperkonjugation bezeichnete Wechselwirkung zugrunde. Diese Spinpolarisation der αC-βH-Bindung durch das π-Elektron wurde von C. Heller und H.M. McConnell [31] untersucht und beschrieben.

Bisher wurden zur theoretischen Interpretation der Meßergebnisse aus zahlreichen ESR-spektroskopisch untersuchten o-Benzosemichinone MO-Rechnungen durchgeführt. Von besonderem Interesse war dabei die Berechnung der integrierten freien Elektronendichte im π-Molekülorbital. Die Hückel MO-Theorie liefert allerdings nur positive Vorzeichen für die Spindichten im o-Benzosemichinon [32,33]. Dagegen konnten durch McLachlan-Berechnungen von J. Pilar [34] auch unterschiedliche Vorzeichen für die Spindichten im o-Benzosemichinon-Anion bestimmt werden. Aus INDO-Näherungen [35,36] resultieren, wie aus den übrigen Verfahren, teilweise sich widersprechende Ergebnisse bezüglich des Vorzeichens der Spindichten. Daher ergab sich die Notwendigkeit der experimentellen Bestimmung der Vorzeichen für die Spindichten an den verschiedenen Positionen im o-Benzosemichinonanion-Radikal.

3. Vorbemerkungen zu ESR- ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Spektroskopie

Die 1945 von Zavoiski experimentell gefundene ESR-Spektroskopie ist heute eine allgemein gut bekannte und gängige analytische Meßmethode. Dagegen ist die ENDOR-Technik, die von G. Feher [37] 1956 eingeführt wurde, eine noch nicht sehr verbreitete spektroskopische Methode, auf die hier daher kurz eingegangen werden soll.

Bei der ENDOR-Spektroskopie "Elektron-Nuclear DOuble Resonance" wird eine paramagnetische Probe gleichzeitig mit der Elektronen- und der Kernfrequenz bestrahlt.

Die Energiedifferenz zwischen den Zeemanschen Energieniveaus ΔE ist durch das H_o-Feld von ca. 3300 G gegeben. Damit ist durch die Resonanzbeziehung $\nu = g_e \mu_B H_o / h$ die Mikrowellenfrequenz von 9,5 GHz für die Elektronenresonanz bei einem g_e-Faktor von ca. 2 festgelegt. Da das Verhältnis der Gyromagnetischen Quotienten des Elektrons zum Proton $\gamma_e / \gamma_H = \mu_e / \mu_H$ ca. 600/1 beträgt, liegt die Larmorfrequenz des Protons entsprechend der Resonanzbezeichnung $\nu_L = \gamma_H \bar{h} H_o / h$ bei etwa 14 MHz.

Wird in dem Termschema Abb. 1 der ESR-Übergang 1 stark eingestrahlt, so erfolgt Sättigung zwischen A und C. Durch eine ausreichend starke NMR-Einstrahlung der Resonanz a bzw. b werden die NMR-Übergänge AB bzw. CD "kurzgeschlossen", so daß das System die Möglichkeit hat, über einen neuen Weg W_N zu relaxieren.

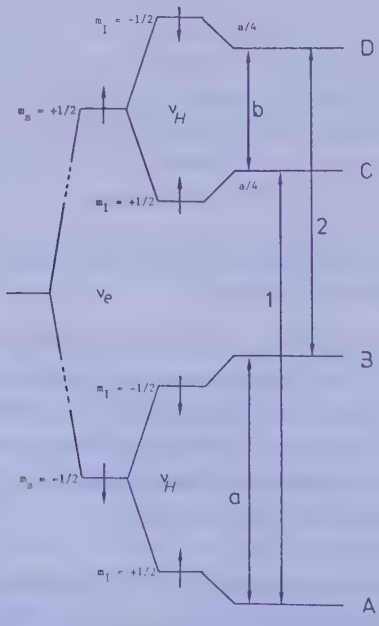
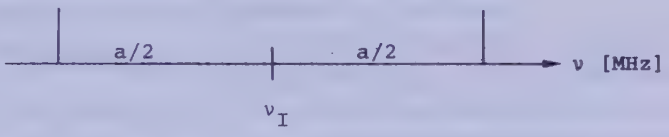
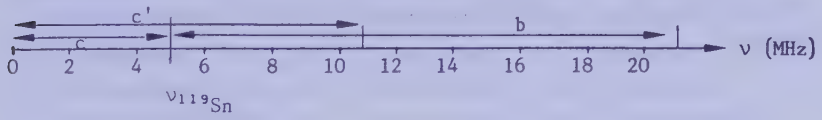


Abbildung 1: Termschema eines Radikalelektrons und eines Protons im H_o-Feld. a in Frequenzeinheiten.

In dem ENDOR-Experiment wird die Intensitätsänderung der gesättigten ESR-Linie beobachtet, während die NMR-Frequenz variiert wird. Im vorliegenden Beispiel werden die Absorptionen der NMR-Frequenzen a und b detektiert, die im ENDOR-Spektrum als Linienabstand mit dem halben Kopplungsparameter zur Larmorfrequenz des Protons zu sehen sind, wenn $a/2 < \nu_H$ ist.



Durch die Wechselwirkung des Elektrons mit einem ^{119}Sn-Kern (g_K = -2.0818, H_o = 3300 G) sollten im ENDOR-Spektrum 2 NMR-Signale, die symmetrisch zur Larmorfrequenz $\nu_{^{119}Sn}$ = 5.312 MHz liegen - wenn $a/2 < \nu_{Sn}$ -, beobachtet werden.
Liegt jedoch die Zinnkopplungskonstante in der Größenordnung von 30 MHz, also $a/2 > \nu_{Sn}$, so kann nur der Abstand einer Absorptionslinie zur Larmorfrequenz als die halbe Zinnkopplung gemessen werden. Die zweite Absorptionsfrequenz wird bei ν = 0 MHz "gespiegelt".

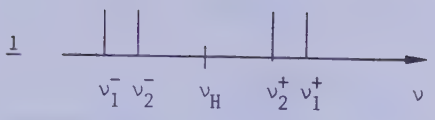


$b = a/2$ $\qquad$ $\nu_1 = a/2 + \nu_I$ $\qquad$ $\nu_1 - \nu_2 = 2\nu_I$

$c + c' = a/2$ $\qquad$ $\nu_2 = a/2 - \nu_I$

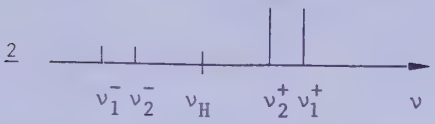
Die große Vereinfachung des ENDOR-Spektrums in Relation zum ESR-Spektrum liegt daran, daß chemisch äquivalente Protonen bezüglich der HFS-Kopplung energetisch gleichwertig sind. Daher wird im ENDOR-Spektrum bei gleichwertigen Protonen nur 1 Signalpaar beobachtet, während das entsprechende ESR-Spektrum ein Multiplett zeigt.

Im General TRIPLE-Resonanz Experiment werden NMR-Übergänge unterschiedlicher Kerne simultan durchgefahren und dabei die relative Intensitätsänderung des ENDOR-Signals eines Kerns beobachtet, während der NMR-Übergang eines anderen Kerns durch eine starke NMR-Resonanzfrequenz gesättigt wird. Diese Technik erlaubt die zuverlässige Bestimmung des relativen Vorzeichens der HFS-Kopplung. Für ein 3-Spinsystem S, I_1, I_2 = 1/2 werden die Termschemata und die entsprechenden Kubus-Darstellungen in Abbildung 2 (a_1, $a_2 > 0$) und Abbildung 3 ($a_1 > 0$, $a_2 < 0$) dargestellt.
Mögliche NMR-Frequenzen werden als ν_i^+, ν_i^- bezeichnet. - charakterisiert einen low-frequency- und + einen high-frequency-Übergang bezüglich der Larmorfrequenz des freien Kerns. Während z.B. der ν_1^--NMR-Übergang mit einer starken NMR-Frequenz "gepumpt" wird, läuft eine zweite NMR-Frequenz durch den ENDOR-Bereich. Dadurch zeigen die NMR-Übergänge auf der oberen Seite des Würfels geringe NMR-Absorptionen, während die NMR-Übergänge auf der unteren Seite des Würfels große NMR-Absorptionsintensitäten zeigen. Bei gleichen Kopplungsvorzeichen sind alle low-frequency-NMR-Übergänge der zwei Kerne auf der oberen Seite des Kubus, während im anderen Fall low- und high-frequency-Übergänge gemischt sind (Abb. 3). Das Strichspektrum zeigt folgende Intensitäten:

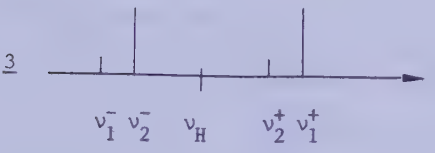


ENDOR

ν_1^- = Pumpfrequenz



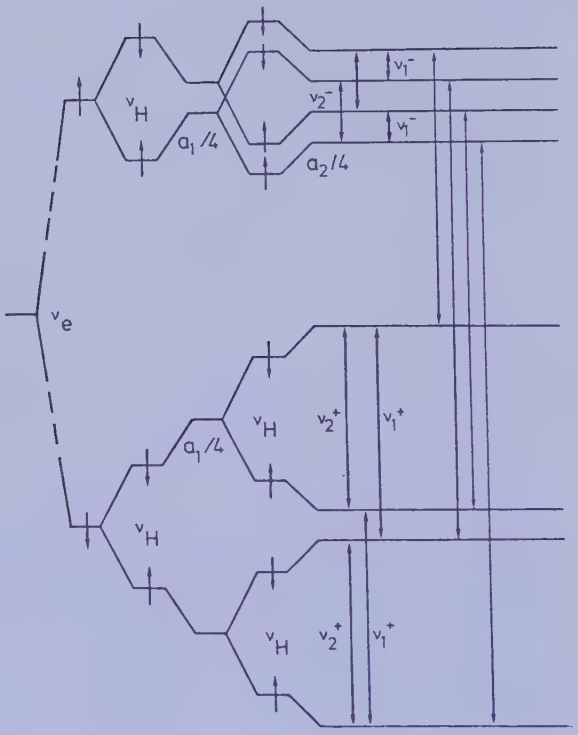
ENDOR-TRIPLE
$a_1, a_2 > 0$



ENDOR-TRIPLE
$a_1 > 0, a_2 < 0$

Zum besseren Verständnis seien die Termschemata kurz beschrieben. Der energieärmere Zustand entspricht der antiparallelen Anordnung von magnetischen Kern- und Elektronenspin. Bei a_1 und $a_2 > 0$ sind die beiden Protonenresonanzfrequenzen, die $m_s = +1/2$ entsprechen, low-frequency-Übergänge ν_1^- und ν_2^-. Bei $a_1 > 0$ und $a_2 < 0$ führt die Änderung im Termschema für $m_s = +1/2$ zu einem low-frequency- (ν_2^-) und einem high-frequency-Übergang (ν_1^+). Die Protonenresonanzfrequenzen im $m_s = +1/2$ Term sind auf der oberen Seite des Würfels abgebildet, während die NMR-Übergänge im $m_s = -1/2$ Term auf der unteren Seite des Kubus zu sehen sind.

$a_1, a_2 > 0$



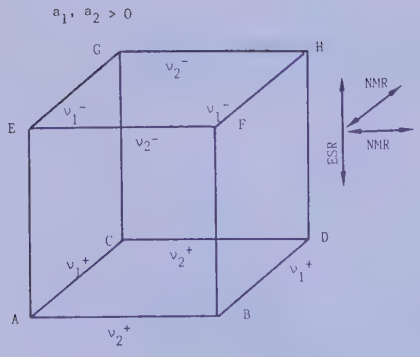
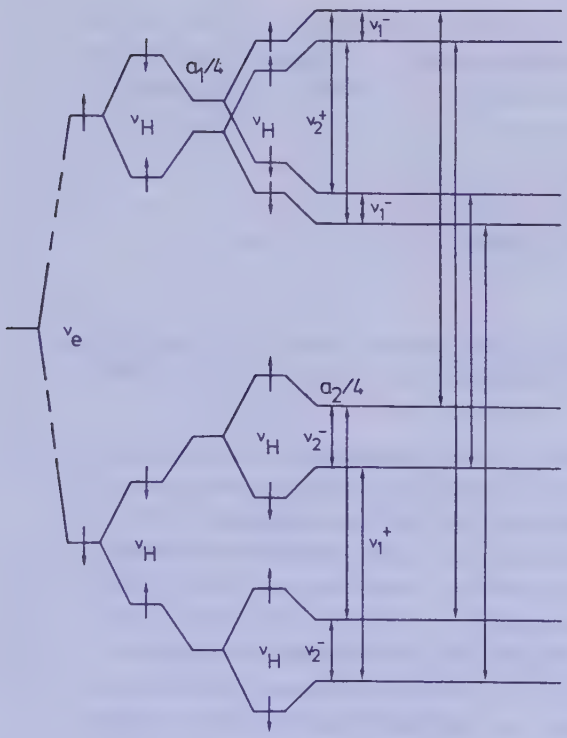


Abbildung 2:

Termschema eines Radikalelektrons und 2 Protonen mit $a_1, a_2 > 0$ im H_o-Feld.

a ist in Frequenzeinheiten angegeben.

$a_1 > 0,\ a_2 < 0$



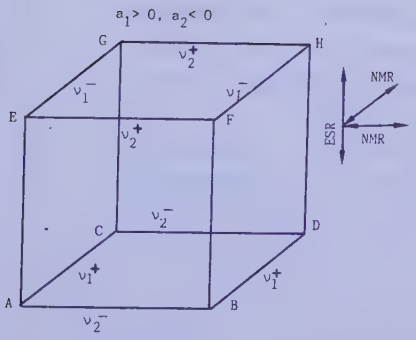


Abbildung 3:
Termschema eines Radikalelektrons und 2 Protonen mit $a_1 > 0$, $a_2 < 0$ im H_o-Feld.

a ist in Frequenzeinheiten angegeben.

4. ESR- und ENDOR-Ergebnisse

Äquimolare Mengen von Brenzcatechinen reagieren mit folgenden Organylzinnverbindungen in Gegenwart von Luftsauerstoff oder unter Zusatz von Silberoxid zu paramagnetischen Zinnkomplexen:

Triorganylzinnhydroxid [7)]
Bis(triorganylzinn)-oxid
Triorganylzinnacetat bzw. -trifluoracetat
Diorganylzinnoxid

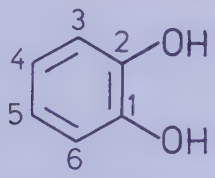
Analoge Komplexe unter Verwendung obiger Zinnverbindungen können auch unter folgenden Reaktionsbedingungen dargestellt werden:

- Zinnkomponente und o-Benzochinon werden in organischen Solventien unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit UV-Licht bestrahlt.
- Zinnverbindung und Brenzcatechin in organischen Solventien unter Zugabe von Dibenzoylperoxid.
- Organozinnverbindung und Brenzcatechin/o-Benzochinon im Molekülverhältnis 2/1/1 in organischen Solventien unter Ausschluß von Luftsauerstoff.

Eingesetzte Brenzcatechine bzw. o-Benzochinone und Zinnverbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die ESR-spektroskopischen Daten der untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexe können aus der Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 1: Eingesetzte Brenzcatechine bzw. o-Benzochinone*

	A	B	C	D	E	F	G
R^3	H	CH_3	H	iso-C_3H_7	t-C_4H_9	t-C_4H_9	t-C_4H_9
R^4	H	H	CH_3	H	H	H	H
R^5	H	H	H	H	$C(C_6H_5)_3$	H	t-C_4H_9
R^6	H	H	H	H	H	t-C_4H_9	H



Bezifferungsschema

Eingesetzte Organylzinnverbindungen*

1 Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat
2 Trimesitylzinnhydroxid
3 Dimesitylzinnoxid
4a Bis[tris(m-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid
4b Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnacetat
5 Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid
6 Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid
7 Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid

* Im folgenden Text werden die Komplexe bezüglich der Zinnkomponente mit arabischen Ziffern und bezüglich des Brenzcatechins mit Buchstaben bezeichnet.

Tabelle 2: ESR- und ENDOR-Daten

Produkt	Typ	Lösungs-mittel	Temp. (°C)	a_H [a)] (G)	a_H [b)] (G)	$a_{^{19}F}$ (G)	$a_{^{119}Sn}$ (G)	$a_{^{117}Sn}$ (G)	ΔH (mG)	g	$da_{^{119}Sn}/dT$ (mG/°C)
1 A	-	Toluol	RT	0.50 (2)	4.20 (2)	0.25	13.00	12.40	100	2.00318	-
1 E	-	Toluol	-50	0.42[c)]	3.67[c)]	0.18[c)]	-	-	-	-	-
	III	Toluol	+20	-	3.60	-	12.60	12.00	1000	2.00317	+19.8
	III	n-Hexan	+20	0.33	3.50	0.36[d)]	11.90	11.40	200	2.00315	+23.8
	-	MTHF	RT	0.40	3.50	-	11.90	11.35	200	2.00318	-
	IV	DMF	+20	-	3.60	-	5.95	5.70	300	2.00344	- 3.5
	-	Aceton	RT	-	3.30	-	12.00	11.40	250	2.00320	-
	-	tert.Butanol	RT	-	3.50	-	11.25	10.75	200	2.00324	-
1 G	-	Toluol	RT	-	3.60	-	12.40	11.90	1000	2.00318	-
3 F[e)]		Ethanol (1)	+20	0.90	2.20	-	15.35	14.60	150	2.00371	+17.4
		Ethanol (2)	+20	0.65	5.00	-	16.80	15.90	150	2.00371	+14.9
4 B[f)]	-	Toluol	RT	0.40 (3)	3.20	-	10.50	10.00	250	2.00372	-
					4.55						
4 C	-	Toluol	RT	0.35	5.85 (3)	-	10.10	9.60	150	2.00374	-
				0.80	3.85						
4 D	-	CCl_4	RT	0.50	2.90	-	10.70	10.20	150	2.00378	-
					4.80						
4 E		Toluol	+20	0.60	2.95	-	11.00	10.50	300	2.00363	+ 5.8
	-	CCl_4	RT	0.55	3.00	-	11.10	10.60	200	2.00363	-
	-	Acetonitril	RT	0.45	3.15	-	10.80	10.30	200	2.00363	-

	-	Dioxan	RT	0.42	3.10	-	11.35	10.75	250	2.00369	-
	III	THF	+20	0.35	3.20	-	10.80	10.30	150	2.00371	+ 2.0
	III	MTHF	+20	0.40	3.10	-	11.15	10.60	300	2.00370	+ 5.9
	IV	DMSO	+20	-	3.45	-	7.35	7.00	300	2.00392	- 7.4
	IV	DMF[d)g)]	+20	± 0.0	-3.45	-	- 7.43	- 7.07	350	2.00384	- 8.6
		Pyridin	RT	-	3.50	-	8.40	8.00	200	2.00390	0.0
4 F	-	n-Hexan	RT	-	3.70	-	11.75	11.25	150	2.00365	-
	I	Toluol	+20	-	3.80	-	11.70	11.10	150	2.00363	+ 6.3
	-	CCl_4	RT	-	3.75	-	11.80	11.30	150	2.00369	-
	-	Acetonitril	RT	-	3.80	-	12.05	11.45	200	2.00366	-
	-	Dioxan	RT	-	3.75	-	12.10	11.55	100	2.00372	-
	I	THF	+20	-	3.75	-	12.05	11.50	150	2.00372	+ 5.5
	I	DMSO	+20	-	3.65	-	9.40	8.90	150	2.00390	+ 3.4
	-	DMF	+20	-	3.70	-	9.10	8.65	150	2.00386	-
	I	Pyridin	+20	-	3.70	-	11.00	10.40	100	2.00396	+ 1.8
4 G	-	Toluol	RT	-	2.85	-	10.90	10.40	150	2.00363	-
5 E	III	Toluol	+20	0.46[c)]	2.96[c)]	0.21[c)h)]	9.40	8.95	1100	2.00375	+10.4
	-	CCl_4	RT	-	3.00	-	9.40	8.95	1200	2.00378	-
	III	Aceton	+20	-	2.85	-	9.40	8.95	950	2.00376	+ 9.9
	-	DMSO	RT	-	3.05	-	9.40	8.95	1100	2.00375	-
	-	DMF	RT	-	2.90	-	9.40	8.95	1100	2.00375	-
	III	Pyridin	+20	-	2.95	-	9.30	8.85	1100	2.00375	+11.8

5 G	-	Toluol	RT	-	2.85	-	9.80	9.40	1500	2.00370	-
6 E	-	n-Hexan	RT	0.30	2.80	-	9.90	9.55	250	2.00393	-
	II	Toluol	+20	0.40	2.70	-	9.80	9.40	200	2.00393	+ 6.7
	-	Dioxan	RT	0.65	2.80	-	9.80	9.40	250	2.00393	-
	II	Aceton	+20	0.25	2.90	-	9.80	9.40	200	2.00393	+ 7.3
	II	MTHF	+20	0.35	2.80	-	9.80	9.40	250	2.00383	+ 7.0
	-	DMF	RT	-	2.95	-	9.80	9.40	750	2.00393	-
	-	Lutidin	RT	0.35	2.80	-	9.80	9.40	200	2.00396	-
	II	Pyridin	+20	0.40	2.80	-	9.80	9.40	200	2.00396	+ 2.9
6 F	-	Pyridin	RT	-	3.60	-	11.00	10.50	200	2.00390	-
6 G	-	Toluol	RT	-	2.85	-	9.90	9.50	150	2.00390	-
7 A	-	CCl_4	RT	0.60 (2)	3.85 (2)	-	9.20	8.80	200	2.00402	-
7 B	-	CCl_4	RT	0.60 (3)	3.10	-	9.20	8.80	150	2.00399	-
				0.15	4.30						
7 E	II	n-Hexan	+20	0.35	2.90	-	9.80	9.40	200	2.00381	+ 3.5
	II	Toluol	+20	0.40	2.85	-	9.80	9.40	200	2.00384	+ 4.6
	-	Aceton	RT	0.40	2.85	-	9.70	9.20	200	2.00383	-
	II	THF	+20	0.40	2.85	-	9.90	9.50	200	2.00381	+ 0.4
	II	Lutidin	+20	0.40	2.90	-	9.70	9.30	200	2.00383	+ 4.3
	IV	Pyridin	+20	0.40	3.05	-	8.80	8.50	150	2.00390	-21.8
7 F	I	Toluol	+20	-	3.70	-	10.95	10.40	200	2.00384	+ 5.8
	-	THF	RT	-	3.70	-	11.05	10.45	200	2.00384	-
	I	Pyridin	+20	-	3.65	-	11.10	10.55	150	2.00396	+ 6.6
7 G	-	Toluol	RT	-	2.85	-	9.80	9.40	150	2.00386	-

Fußnoten zu Tabelle 2 (S. 16-18)

a) Kopplung der in 3- bzw. 6-Stellung des Brenzcatechins gebundenen Protonen.

b) Kopplung der in 4- bzw. 5-Stellung des Brenzcatechins gebundenen Protonen.

c) Kopplungskonstante durch ENDOR bestimmt.

d) Kopplung mit 6-Fluorkernen durch Simulation des ESR-Spektrums bestätigt.

e) Im ESR-Spektrum werden 2 paramagnetische Zinnkomplexe mit identischen g-Faktoren gefunden.

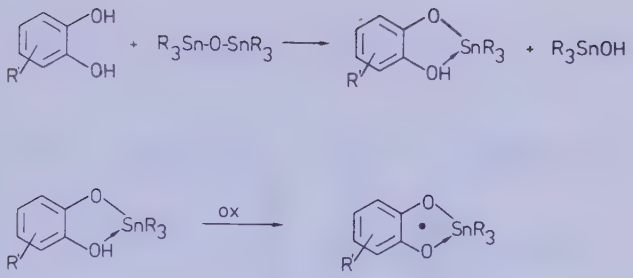
f) Die unter Verwendung von 4a bzw. 4b untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexe zeigen beim gleichen Brenzcatechinteil identische ESR-Parameter.

g) Vorzeichen der Kopplung durch TRIPLE-Resonanz-Spektroskopie bestimmt.

h) Kopplung mit 9-Fluorkernen durch Simulation des ESR-Spektrums bestätigt.

Es wurde beobachtet [38], daß sich Bis(triarylzinn)-oxide weniger gut mit Brenzcatechinen umsetzen lassen als Triarylzinnacetate bzw. -trifluoracetate. Es mußte jedoch, um diese Zinncarboxylate einsetzen zu können, sichergestellt werden, daß die Bildung paramagnetischer Ionenpaare von dem Carboxylatrest der Triarylzinn-Verbindung unabhängig ist. Daher wurden die Verbindungen $\underline{\underline{4}}\underline{a}$ und $\underline{\underline{4}}\underline{b}$ synthetisiert, mit verschiedenen Brenzcatechinen in organischen Solventien zur Reaktion gebracht und die paramagnetischen Reaktionsprodukte ESR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die paramagnetischen Zinnkomplexe aus den beiden Organozinn-Verbindungen $\underline{\underline{4}}\underline{a}$ und $\underline{\underline{4}}\underline{b}$ beim gleichen Semichinonanion, gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Meßtemperatur identische ESR-Parameter zeigen.

Bei zahlreichen Untersuchungen von Reaktionen von Brenzcatechinen mit Triorganylzinnhydroxiden [7] wurde festgestellt, daß im ersten Reaktionsschritt ein diamagnetischer Komplex entsteht, aus dem durch Oxidation die ESR-spektroskopisch leicht nachweisbaren Radikale gebildet werden. In ähnlicher Weise werden die hier eingesetzten Triorganylzinncarboxylate reagieren. Für die Reaktion von Bis(triorganylzinn)-oxiden mit Brenzcatechinen kann folgender Mechanismus angenommen werden:



Die ESR-Spektren der paramagnetischen Zinnkomplexe zeigen bei RT ein gutes Signal/Rauschverhältnis und meistens eine gute Auflösung, so daß sie ohne weiteres ausgewertet werden können. Die Protonen-HFS, ein Triplett von Tripletts, der unter Verwendung von $\underline{\underline{A}}$ untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexe bestätigen das Vorliegen von innerhalb der ESR-Zeitskala symmetrischer Komplexe ebenso, wie das Protonen-HFS Triplett der unter Einsatz von $\underline{\underline{F}}$ untersuchten Spezies (vgl. Abbildung 4 und 5).

Abbildung 4: ESR-Spektrum des Komplexes aus Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid und Brenzchatechin ($\underline{\underline{7}}$ $\underline{\underline{A}}$) in CCl_4 bei Raumtemperatur.

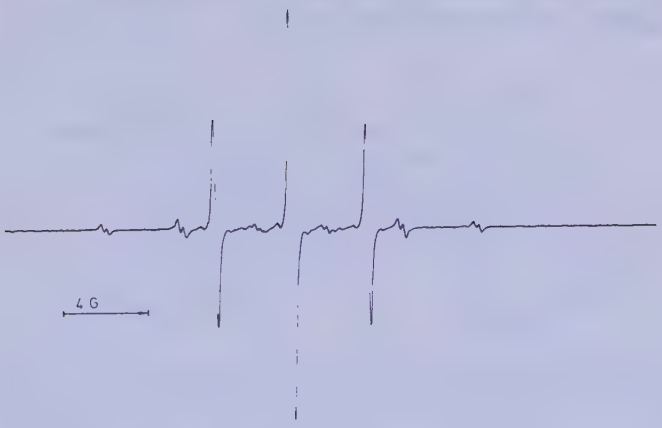


Abbildung 5: ESR-Spektrum des Komplexes aus Bis(tri-p-anisyl-zinn)-oxid und 3,6-Di-tert.butylbenzochinon(1,2) (7 F) in Toluol bei Raumtemperatur.

Durch die Wechselwirkung des freien Elektrons mit den magnetischen Zinnkernen spaltet das Hauptspektrum - die Protonen-HFS der unmagnetisches Zinn enthaltenden Moleküle - zusätzlich auf. Kernspins, magnetische Momente und Häufigkeiten der Zinnisotopen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Kernspins, magnetische Momente und Häufigkeiten der Zinnisotopen

Isotop	Häufigkeit	μ_I/μ_K	Kernspin
^{115}Sn	0,33 %	- 0,9132	1/2
^{117}Sn	7,51 %	- 0,9949	1/2
^{119}Sn	8,45 %	- 1,0409	1/2
$^{112,114,116,118}Sn$, $^{120,122,124}Sn$	83,71 %	0	0

Im low-field und im high-field Bereich des ESR-Spektrums wird daher die HFS der magnetischen Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn beobachtet. Der ^{115}Sn-Kern kann wegen seiner im natürlichen Isotopengemisch auftretenden geringen Konzentration (0,33 %) vernachlässigt werden.

Das Verhältnis der magnetischen Momente der ^{117}Sn- und ^{119}Sn-Isotopen beträgt nur

$$\frac{\mu_{I\,^{119}Sn}}{\mu_{I\,^{117}Sn}} = \frac{1,0409}{0,9949} = 1,046$$

In den ESR-Spektren liegen daher die ^{119}Sn- und die entsprechenden ^{117}Sn-Signale relativ eng beeinander und können bei kleinen Zinn-Kopplungskonstanten nicht mehr aufgelöst werden.

Die Abhängigkeit der Zinnkopplung kann in Analogie zur Protonenkopplung [30] unter Erweiterung von Term III durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$a_{Sn} = Q^{Sn}_{O\text{-}Sn} \rho_O + \rho_C B^{Sn}_{C\text{-}O\text{-}Sn} \cos^2 + K^{Sn}_{Sn} \rho_{Sn}$$

I II III

Q = Faktor für die π-σ-Wechselwirkung

B = Faktor für die Hyperkonjugation

K = Faktor für die Polarisation am Zinnatom

ρ = Spindichte

Der Term I beinhaltet die π-σ-Wechselwirkung des freien π-Elektrons mit den bindenden σ-Elektronen. Der Term II gibt die Hyperkonjugationswechselwirkung wider. Der Term III beinhaltet die Spindichte am Zinnatom. Während in die Zinnkopplung die Terme I-III eingehen, ist die Änderung des g-Faktors mit der Komplexierung näherungsweise nur von der Spindichte am Zinnatom abhängig:
$\Delta g = f(\rho_{Sn})$.

4.1. Untersuchung unter stationären Bedingungen

Eine weitere, bisher nicht beobachtete Wechselwirkung des freien Elektrons mit den an das Zinnatom gebundenen organischen Resten wird bei den paramagnetischen Ionenpaaren mit den Zinnkomponenten $\underline{1}$ und $\underline{5}$ gefunden. ENDOR-Untersuchungen (s. Tabelle 2) bestätigen, daß es sich dabei um Kopplungen mit Fluorkernen handelt. Diese Verhältnisse sollen an Beispiel $\underline{1}$ $\underline{A}$, $\underline{1}$ $\underline{E}$ und $\underline{5}$ $\underline{E}$ dargestellt werden.

Bei der Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat mit Brenzcatechinen spaltet die Protonen-HFS infolge der wechselwirkenden Fluorkerne zusätzlich auf (s. Abbildung 6).

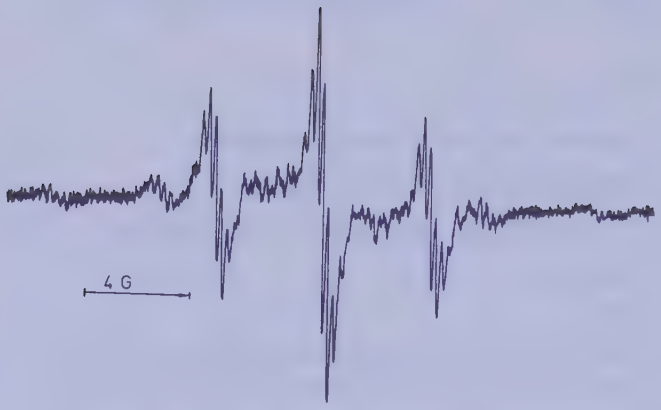


Abbildung 6: ESR-Spektrum des Komplexes aus Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat und Brenzcatechin (1 A) in Toluol bei Raumtemperatur.

Um die Zahl der mit dem Elektron in Wechselwirkung stehenden Fluorkerne zu ermitteln, wurde das ESR-Spektrum von 1 E simuliert (vgl. Tabelle 2 und Abbildung 7).
Die Brenzcatechinkomponente E wurde ausgewählt, weil im ESR-Spektrum des paramagnetischen Zinnkomplexes 1 E neben der Fluor-HFS nur 2 Protonenkopplungen auftreten. Dieses relativ linienarme ESR-Spektrum kann daher noch gut simuliert werden.

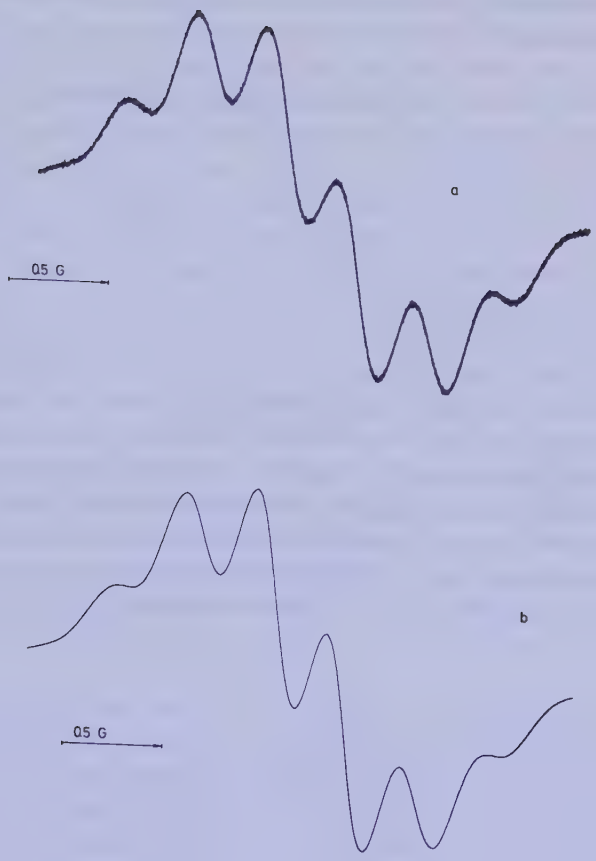


Abbildung 7: Low-field-Bereich aus dem ESR-Spektrum des Komplexes aus Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat und 3-tert.Butyl-5-triphenylmethylbrenzcatechin (1 E) in n-Hexan bei +20°C;
(a) experimentell
(b) simultiert.

Zur Simulation des experimentellen Spektrums wurden folgende Parameter gewählt (Zahl der koppelnden Kerne sind in Klammer angegeben):

Lorentz-Verteilung der Absorptionsintensität

a_{H_6} = 0.325 G (1)

a_F = 0.357 G (6)

Δ H = 330 mG

50 mG Modulation

Bei ENDOR-Untersuchungen dieses Ionenpaars werden bei einem H_o-Feld von 3350 G außer den Protonen Signalen, die symmetrisch um die Larmorfrequenz des freien Protons (14.25 MHz) lokalisiert sind, ein Linienpaar der Fluorkerne mit dem Zentrum 13.4 MHz entsprechend der Larmorfrequenz des Fluors gefunden (Abbildung 8). Im ENDOR-Spektrum fallen ein Fluor- und ein Protonensignal bei 13.55 MHz zusammen.

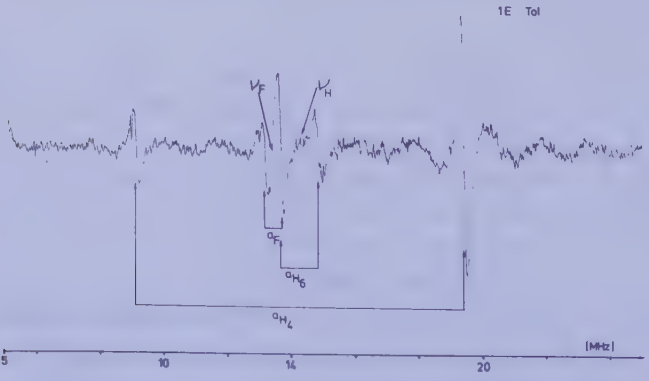


Abbildung 8: ENDOR-Spektrum des Komplexes aus Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat und 3-tert.Butyl-5-triphenylmethylbrenzcatechin (1 E) in Toluol bei -50° C.

Die unterschiedlichen Fluorkopplungen aus ESR- (a_F = 0.36 G) und ENDOR-Messung (a_F = 0.18 G) sind wahrscheinlich auf Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungsgröße zurückzuführen. Ein genauer Vergleich der Meßparameter konnte nicht verifiziert werden, da die ESR- und ENDOR-Messungen weder im gleichen Lösungsmittel (ESR-Messung von $\underline{1}$ E in Toluol ergab erst bei +70° C eine aufgelöste Fluor-HFS. ENDOR-Messung von $\underline{1}$ E in n-Hexan war nicht möglich, da die Radikalkonzentration zu gering war.) noch bei gleicher Temperatur (ESR-Messung von $\underline{1}$ E in n-Hexan bei tiefen Temperaturen keine aufgelöste Fluorkopplung, ENDOR-Messung von $\underline{1}$ E in Toluol bei Raumtemperatur technisch nicht möglich) durchgeführt werden konnten.

Auch bei der Ionenpaar $\underline{5}$ E konnte durch ENDOR-Messungen eine Fluoraufspaltung bestimmt werden (Tabelle 2 und Abbildung 9). Mit Hilfe der Simulation des entsprechenden ESR-Spektrums unter Annahme der aus der ENDOR-Messung gefundenen Kopplungsparameter, einer Lorentz-Verteilung, einer Linienbreite von 320 mG und einer Modulation von 80 mG konnten 9 koppelnde Fluorkerne ermittelt werden.

Da bei Systemen sowohl unter Verwendung von Tris(m-trifluormethylphenyl)-zinnacetat als auch von Tris(p-fluorphenyl) zinntrifluoracetat [38] entsprechende Fluorkopplungen nicht gefunden wurden, ist es naheliegend, daß die beobachteten Fluoraufspaltungen ortho-ständigen Fluorkernen bzw. der ortho-ständigen Trifluormethylgruppen zugeordnet werden können. Durch die Zahl der mit Hilfe von Simulationen ermittelten Fluorkerne wird sichergestellt, daß bei den vorliegenden Ionenpaaren ein Triorganylzinnkation von einem o-Benzosemichinonanion cheliert ist.

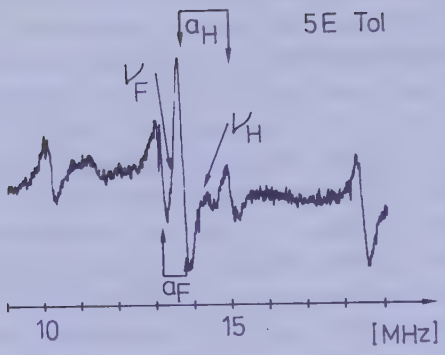


Abbildung 9: ENDOR-Spektrum des Komplexes aus Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid und 3-tert. Butyl-5-triphenylmethylbrenzcatechin (5 E) in Toluol bei +20° C.

Der Einfluß der Organylgruppen am Zinn auf die Stabilität paramagnetischer Zinnkomplexe wurde untersucht. Als Kriterium für die Stabilität gilt die zeitliche Abnahme der Radikalkonzentration. Danach können die Organylgruppen am Zinn in eine Reihe abnehmender Stabilität der paramagnetischen Zinnkomplexe eingeteilt werden:

Pentafluorphenyl ≫ o- und m-Trifluormethylphenyl > o- und p-Anisyl ≫ Mesityl

Über die Art des Einflusses der Organylgruppen am Zinn auf die Zinnkopplung und den g-Faktor kann keine ausreichende

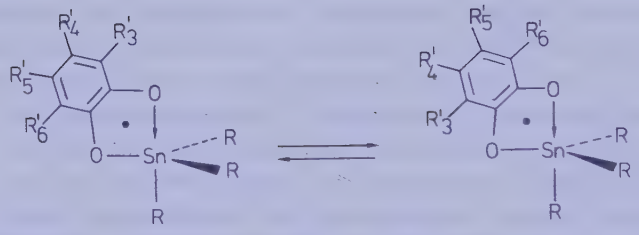
Aussage gemacht werden. Bemerkenswert ist allerdings die relativ große Zinnkopplung und der kleine g-Faktor bei den unter Verwendung von 1 in Solventien geringer Donorstärke untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexen.

4.2. ESR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen

4.2.1. Einführung

Die Anzahl der untersuchten o-Benzosemichinon-Triarylzinn-Komplexe lassen sich unter Annahme von "Kontaktionenpaaren" interpretieren, da die vermessenen Systeme über den ganzen Temperaturbereich eine Zinn-HFS zeigen. Jedoch sind in der Literatur [39] aus Leitfähigkeitsmessungen keine Anzeichen für das Vorhandensein "salzartiger" Zinnverbindungen bekannt. Daher ist zwischen Zinn und Sauerstoff ein kovalenter Bindungsanteil in Betracht zu ziehen. Wie an dem Vorliegen symmetrischer paramagnetischer Zinnkomplexe unter Verwendung von A und F ersichtlich ist, wird als Strukturelement eine Pentakoordination am Zinn angenommen, in der R_3Sn-Einheiten durch die beiden elektronegativen Sauerstoffatome des o-Benzosemichinons koordiniert sind. Das pentakoordinierte Zinn kann durch eine trigonale Bipyramide (TBP) mit 2 axialen und 3 äquatorialen Ligandenplätzen beschrieben werden. Dabei wird die trigonale Bipyramide durch unterschiedliche Permutationsisomere, die wechselseitig, im Sinne von ESR schnell, ineinander umwandelbar sind, repräsentiert. Im C-O-Sn-Fünfring des Semichinon-Zinn-Komplexes nehmen die beiden Sauerstoffatome gemäß geringster Ringspannung eine axial-äquatoriale Anordnung ein, wobei der axiale Sn-O-Abstand größer ist als der äquatoriale. Diese Annahme wird gestützt durch die Röntgenstrukturanalyse des diamagnetischen Reaktionsproduktes 10 (s. Kapitel III.4.), in dem die beiden Sauerstoffatome der Brenzcatechin-Einheit eine axial-äquatoriale Position einnehmen. Da bei

den untersuchten paramagnetischen Zinn-Komplexen jeweils 3 Arylgruppen am Zinn identisch sind, lassen sich die Permutationsisomere auf 2 energetisch unterschiedliche Formen reduzieren.



TBP X TBP Y

Liegen symmetrische Brenzcatechin-Komponenten ($R_6 = R_3$; $R_5 = R_4$) wie A und F vor, so sind die Energieniveaus der Permutationsisomeren TBP X und TBP Y entartet. Bei unsymmetrischen Brenzcatechin-Komponenten wie E können TBP X und TBP Y infolge von Substituenteneinflüssen im Brenzcatechin-Teil unterschiedliche Energieniveaus haben. Hinsichtlich der ESR-Spektren könnten sich die beiden paramagnetischen Permutationsisomeren dadurch unterscheiden, daß unterschiedliche Spindichteverteilungen im Radikalanion auftreten. Zur Interpretation der erhaltenen Meßergebnisse wird angenommen, daß ρ_O am schwächer gebundenen axialen Sauerstoff etwas größer ist als am entsprechenden äquatorialen Liganden. Auf diese Weise wird die symmetrische

Spindichteverteilung im Semichinon gestört, und die Komplexe können durch Beimischen von Aroxyl-Strukturen beschrieben werden.

Um den Einfluß des Aroxyl-Anteils an der Struktur auf die Protonenkopplungen darzulegen, werden die Kopplungskonstanten eines neutralen Aroxyls hier angegeben. Für das unsubstituierte Phenoxyl werden folgende Kopplungskonstanten experimentell ermittelt [40]:

$a_{ortho} = -6.6$ G $a_{meta} = +1.8$ G $a_{para} = -10.2$ G

Bei paramagnetischen Zinnkomplexen unter Verwendung von E sollten daher für TBP X und TBP Y unterschiedliche Protonenkopplungen auftreten. Entsprechend dieses Modells nimmt bei Vorliegen von TBP X die negative Protonenkopplung a_{H_4} im Semichinon (vgl. Kap. II.5.) durch den partiellen Aroxyl-Charakter kleinere Beträge an und die positive Protonenkopplung a_{H_6} wird betragsmäßig größer, da die Kopplungskonstanten a_{H_4} und a_{H_6} im o-Benzosemichinon der meta-Protonenkopplung im Aroxyl entsprechen.

Bei TBP Y entspricht a_{H_4} im Semichinon der para-Protonenkopplung im Aroxyl und a_{H_6} der ortho-Kopplung. Für das Proton 4 werden daher größere negative Kopplungskonstanten erwartet, während die positive Protonenkopplung a_{H_6} im Semichinon infolge des Aroxyl-Anteils an der Struktur gegen eine negative Kopplungskonstante "laufen" sollte. Die beiden Formen TBP X und TBP Y liegen jedoch in einem schnellen Gleichgewicht vor, in dem die eine oder andere Struktur eine größere Population haben kann. Dabei ist der Übergang von TBP X zu TBP Y und umgekehrt ein schneller dynamischer Prozeß, so daß unter Berücksichtigung der Populationen nur gemittelte Protonenkopplungen gemessen werden können.

4.2.2. Ergebnisse

Wie aus Kap. II.5. hervorgeht. zeigen paramagnetische Zinn-Komplexe unter Verwendung von E für das Proton in Position 4 eine negative und für das Proton in Stellung 6 eine positive Kopplungskonstante. In Analogie zu diesen Untersuchungen kann bei den Semichinon-Zinn-Komplexen unter Verwendung von F für die Protonen in Position 4 und 5 sicher eine negative Kopplungskonstante angenommen werden. Für die Zinnkopplung (Kap. II.5 und Tab. 2) wird bei den Systemen 6 E Tol. und 4 E DMF ein negatives Vorzeichen bestimmt.

Die große Zahl der vermessenen Systeme läßt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Metall- und Protonenkopplung in vier Gruppen unterteilen. Bei der I. Gruppe (Typ I in Tab. 2) werden deutlich positive Temperaturgradienten für die Metallaufspaltung gefunden, während die Protonenkopplung über dem gemessenen Temperaturbereich konstant bleibt (Abb. 10).

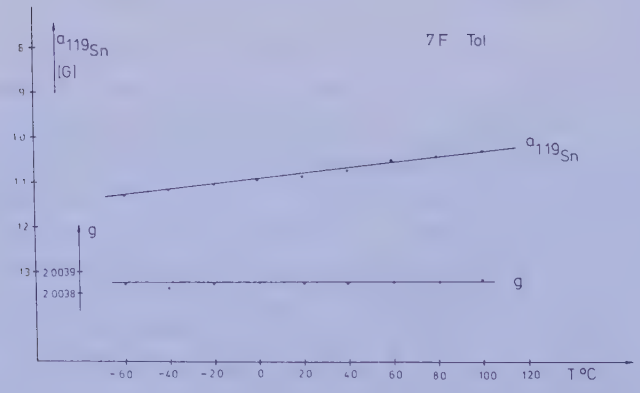


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung und des g-Faktors bei dem System 7 F in Toluol.

Dieses Verhalten wird bei den untersuchten Semichinon-Zinn-Komplexen unter Verwendung von $\underline{\underline{F}}$ beobachtet, unabhängig von der Donorstärke des eingesetzten Lösungsmittels. Die Temperaturunabhängigkeit der Protonenkopplung kann im Rahmen des oben beschriebenen Modells durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden energetisch gleichwertigen Permutationsisomeren TBP X und TBP Y verstanden werden.
In Kap. IV wird die Abhängigkeit der Zinnkopplung von Q, B und ρ_{Sn} beschrieben. Über die Vorzeichen von Q, B und der Spindichte an den C-Atomen, die an den Sauerstoffatomen des o-Benzosemichinons kovalent gebunden sind, kann keine Aussage gemacht werden. Zudem ist über den Mechanismus, der zu einer endlichen Spindichte am Zinnatom führt,zu wenig bekannt, um über das Vorzeichen von ρ_{Sn} etwas zu sagen. Daher kann hier das Temperaturverhalten der Zinnkopplung nicht interpretiert werden.

Mit Typ II sind in Tab. 2 paramagnetische Zinnkomplexe bezeichnet, die eine positive Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung und deutlich negative Temperaturgradienten für die Protonenkopplungen a_{H_4} und a_{H_6} zeigen. Während sich die Zinnkopplung bei tiefen Temperaturen an konstante Werte annähert, wird für die beiden Protonenkopplungen in diesem Temperaturbereich die größte Temperaturabhängigkeit beobachtet (Abb. 11).

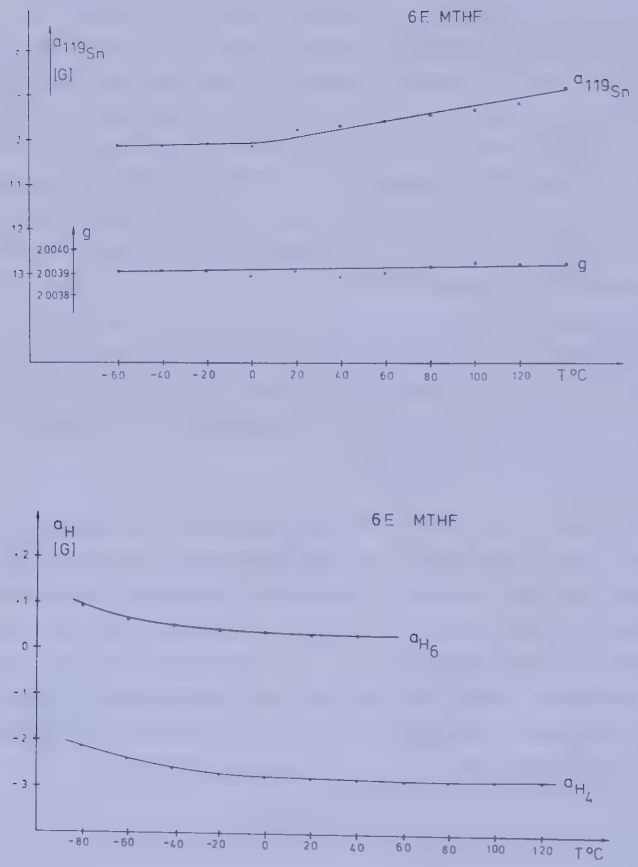


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung, des g-Faktors und der Protonenkopplungen bei dem System 6 E MTHF.

Dieses Typ II-Verhalten wird bei untersuchten Semichinon-Zinn-Komplexen 6 E und 7 E festgestellt. Auffallend ist, daß bei dem System 6 E in allen verwendeten Lösungsmitteln unterschiedlichster Donorzahlen wie Toluol und Pyridin identische Metallkopplungen gemessen werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplung kann als ein schneller dynamischer Prozeßzwischen den beiden energetisch unterschiedlichen Permutationsisomeren TBP X und TBP Y verstanden werden. Bei tiefer Temperatur wird die gemittelte negative Protonenkopplungskonstante a_{H_4} vom Betrag kleiner und die positive Kopplungskonstante a_{H_6} größer. Dem vorliegenden Modell entsprechend ist es naheliegend, daß demzufolge die Konfiguration TBP X mehr populiert ist und daher auch energetisch günstiger liegt als TBP Y. Unter Annahme eines partiellen Aroxyl-Charakters an der Struktur TBP X, wäre der Trend der gemessenen Kopplungskonstanten auch erwartet worden. Die größere Population von TBP X scheint auch angesichts der sterisch anspruchsvollen Methoxiarylsubstituenten am Zinn verständlich zu sein, da diese in TBP X durch die tert.-Butylgruppe am o-Benzosemichinon in Position 3 weniger behindert sind als in TBP Y. Da die beiden Formen TBP X und TBP Y von vergleichbarer Energie sind und die Protonenkopplungen mit zunehmender Temperatur konstante Werte annehmen, kann bei höherer Temperatur von einer Gleichbesetzung von TBP X und TBP Y ausgegangen werden, in der dann im Mittel eine Semichinonstruktur resultiert.

Die III. Gruppe (Typ III in Tab. 2) zeigt positive Temperaturgradienten für die Zinnkopplung und eine positive Temperaturabhängigkeit für die Protonenkopplung (Abb. 12). Dieses Verhalten wird beobachtet sowohl bei den Systemen 1 E und 4 E, wenn in Lösungsmitteln geringer Donorstärke gearbeitet wird, als auch bei dem System 5 E unabhängig von der Donorzahl des eingesetzten Solvents.

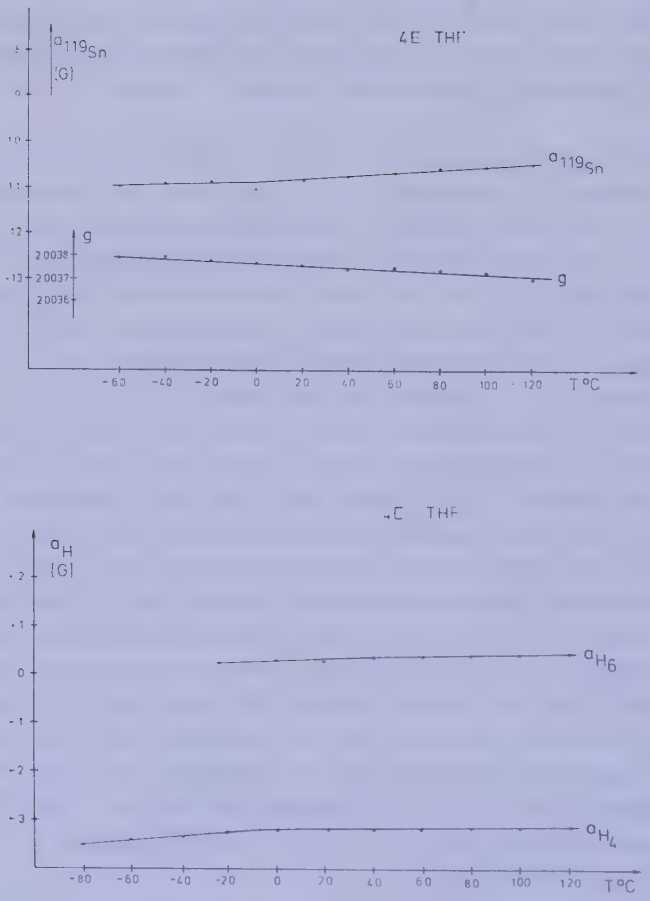


Abbildung 12: Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung, des g-Faktors und der Protonenkopplungen bei dem System 4 E THF.

Die Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplung kann entsprechend des Typs II wieder als ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden energetisch unterschiedlichen Permutationsisomeren TBP X und TBP Y interpretiert werden, wobei davon ausgegangen wird, daß TBP Y energetisch günstiger liegt als TBP X. Da bei tiefen Temperaturen die negative Protonenkopplungskonstante a_{H_4} vom Betrag her größer wird und die positive Kopplungskonstante a_{H_6} gegen Null geht, ist anzunehmen, daß bei diesem Typ III die Konfiguration TBP Y im tieferen Temperaturbereich mehr populiert ist als TBP X. Der Aroxyl-Anteil an der Struktur TBP Y führt in der Tendenz zu diesen beobachteten Kopplungskonstanten. Da die Protonenkopplung bei höherer Temperatur einem Grenzwert zustrebt, scheint sich an der Populationsdifferenz nichts mehr zu ändern, so daß Gleichbesetzung angenommen werden kann. Somit liegt dann eine Semichinonstruktur vor.

Die Interpretation dieser untersuchten Systeme wird auch dadurch gestützt, daß die Protonenkopplung a_{H_4} für Semichinon-Zinn-Komplexe sowohl vom Typ II als auch vom Typ III mit zunehmender Temperatur gegen $a_{H_4} = -3$ G geht, was bedeutet, daß Zinn-Komplexe vom Typ II und Typ III eine Semichinonstruktur anstreben.

Mit Typ IV sind in Tabelle 2 paramagnetische Zinnkomplexe bezeichnet, die eine negative Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung zeigen, während die Protonenkopplung a_{H_4} weitgehend konstant bleibt. Eine Protonenkopplung a_{H_6} kann bei diesen Systemen nicht beobachtet werden (Abb.13).

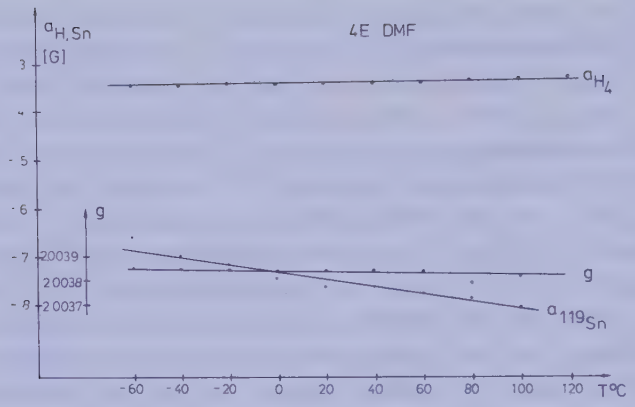
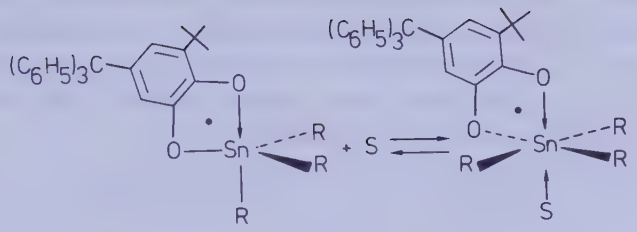


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung, des g-Faktors und der Protonenkopplungen bei dem System 4 E DMF.

Grundsätzlich wird ein Typ IV-Verhalten nur dann beobachtet, wenn die Radikale in Solventien großer Donorstärke dargestellt und untersucht werden. Zudem werden bei allen der untersuchten Systeme relativ kleine Zinnkopplungskonstanten gefunden. Entsprechenddiesen Meßergebnissen scheint es möglich zu sein, daß die paramagnetischen Zinnkomplexe in Lösungsmitteln großer Donorstärke durch Koordination eines Solventmoleküls in hexakoordinierte Spezies übergehen. Damit würde sich die Hybridisierung des Zinnatoms und die Geometrie des ganzen Komplexes entscheidend verändern. Es ist vorstellbar, daß dies einen Einfluß auf die Zinnkopplungskonstante hat. Zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung kann folgendes Gleichgewicht angenommen werden:



Der g-Faktor zeigt bei den meisten der untersuchten Systeme keine Temperaturabhängigkeit (1 E Tol, 1 E n-Hexan, 4 E Tol, 4 E Py, 4 E DMSO, 5 E Ac, 5 E Py, 6 E Tol, 6 E Ac, 6 E Py, 7 E n-Hexan, 7 E Tol, 7 E Lut, 7 E THF, 7 E Tol) während bei einigen der untersuchten Komplexe (4 E Tol, 5 E Tol, 6 E MTHF) ein leicht positiver Temperaturgradient, bei anderen (1 E DMF, 4 E MTHF, 4 E THF, 4 E DMF, 4 E DMSO, 4 E THF, 4 E Py, 7 E Py, 7 E Py) ein leicht negativer Temperaturgradient beobachtet wird. Eine Zuordnung der g-Faktor-Variation zu den diskutierten Typen I-IV konnte jedoch nicht durchgeführt werden. Der g-Faktor kann daher zunächst nicht für eine Aussage über die Art der Wechselwirkung zwischen Semichinon und Zinn herangezogen werden.

Das ESR-Spektrum des paramagnetischen Ionenpaars 3 E in Ethanol zeigt ein Radikalgemisch aus 2 Spezies mit unterschiedlich großer Zinnkopplung und verschiedener Protonen-HFS-Aufspaltungen. Variationen der eingesetzten Mengen sowohl der Zinnkompo-

nente als auch des Brenzcatechinteils blieben ohne Auswirkung auf das ESR-Spektrum. Auch die Verwendung von deuteriertem Ethanol zeigte keine Auswirkung auf das ESR-Spektrum. Jedoch wurde unter Einsatz von anderen organischen Solventien wie Toluol, MTHF etc. ein Gemisch von mehreren paramagnetischen Spezies beobachtet. Die 2 Zinnkopplungen können etwa unter Annahme zweier sich unterscheidender Kationen interpretiert werden.

1. $R_2\overset{+}{S}n\text{-}O\text{-}$ 2. $R\text{-}\overset{+}{S}n(\text{—}O)\text{—}O$

Die Protonen-HFS von Radikal 1 und 2 zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich weitgehend temperaturunabhängige Kopplungsbeträge und keine alternierenden Linienbreiten. Daher muß davon ausgegangen werden, daß die 2 paramagnetischen Zinnkomplexe in keinem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen. Aufgrund vorliegender Meßergebnisse sind weitergehende Aussagen nicht möglich.

Bei ESR-Untersuchungen paramagnetischer Ionenpaare unter Verwendung von Trimesitylzinnhydroxid werden nicht reproduzierbare Radikalgemische gefunden. Dies liegt wahrscheinlich mit an der leichten Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung.

5. Bestimmung der Vorzeichen in o-Benzosemichinonen [41)]

o-Benzosemichinon-Anionen wurden unter Verwendung sowohl von Triarylzinnhydroxiden, -carboxylaten als auch von Bis(triarylzinn)-oxiden in zahlreichen organischen Lösungsmitteln in geeigneter Konzentration hergestellt. Die paramagnetischen Ionenpaare sind über einen längeren Zeitraum hin stabil, so daß sie Multiresonanzuntersuchungen gut zugänglich sind. Die spektroskopischen Ergebnisse der 6

untersuchten o-Benzosemichinonen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Zur Vervollständigung der Meßreihe werden zusätzlich die experimentellen Daten 2 weiterer o-Benzosemichone, die unter Verwendung von Diorganylthalliumhydroxid gebildet wurden [41], in der Tabelle 4 mit aufgeführt. Eingesetzte Brenzcatechine und Organometallverbindungen sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Für die aus der Kopplungskonstanten zu bestimmenden Spindichten werden folgende Werte für Q und B angenommen [30]:

$$Q^{H}_{C-H} = -23 \text{ G}$$

$$B^{H}_{C-CH} = +54 \text{ G}$$

Um die experimentell bestimmten Protonenkopplungen den Positionen 4 und 5 bzw. 3 und 6 des o-Benzosemichinons zuordnen zu können, wurden die Protonen-HFS-Aufspaltungen mit den Substituenten an den o-Benzosemichinon-Anionen korreliert (Abb. 14). Abgesehen von der doch relativ großen Streuung der den Substituenten durch Probieren zugeordneten Protonenkopplungen, wird die Abhängigkeit der Kopplungsgröße vom Einfluß der Substituenten am o-Benzosemichinon-Anion aus dem Verlauf der Korrelationsgeraden gesehen.

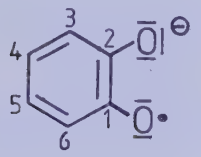
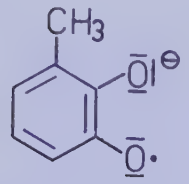
Tabelle 3: Eingesetzte Brenzcatechine

	A	B	C	D	E	G	H	I
R^3	H	CH_3	H	iso-C_3H_7	t-C_4H_9	t-C_4H_9	H	H
R^4	H	H	CH_3	H	H	H	$C(C_6H_5)_3$	t-C_4H_9
R^5	H	H	H	H	$C(C_6H_5)_3$	t-C_4H_9	H	H
R^6	H	H	H	H	H	H	H	H

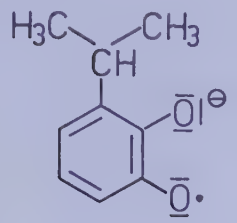
Eingesetzte Organometallverbindungen

4b	Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnacetat
6	Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid
8	Bis(triphenylzinn)-oxid
9	Dimesitylthalliumhydroxid

Tabelle 4: ENDOR- und TRIPLE-Daten einiger o-Benzosemichinone

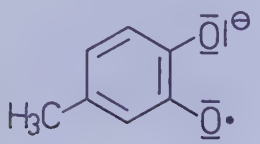
System	o-Benzosemichinon	Lösungsmittel Temp. (°C) Kation	3 (MHz) (G)	4 (MHz) (G)	5 (MHz) (G)	6 (MHz) (G)	Metall (MHz) (G)
9 A		MTHF	-2.15	-10.0	-10.0	-2.15	a_{Tl}=23.1
		-20	-0.77	- 3.57	- 3.57	-0.77	8.25
		$^{+}Tl(Mes)_2$	+0.033	+0.155	+0.155	+0.033	
4b B		Toluol	+1.08	- 9.05	-12.7	±0	
		±0	+0.386	- 3.23	- 4.54	±0	
		$^{+}Sn(m\text{-}CF_3\text{-}C_6H_4)_3$	+0.0143	+0.141	+0.197	±0	

4b D



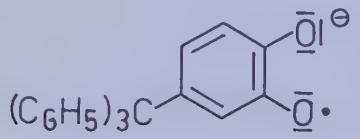
CCl_4	+0.7	-8.0	-13.43	+1.58	
0	+0.25	-2.86	- 4.80	+0.56	
$^{+}Sn(m\text{-}CF_3\text{-}C_6H_4)_3$	+0.009	+0.124	+0.209	-0.025	

9 C



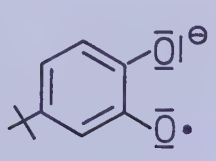
THF/Xylol	-2.4	-10.55	+12.54	-0.5	a_{Tl}=61.7
-20	-0.86	- 3.77	+ 4.48	-0.18	22.04
$^{+}Tl(Mes)_2$	+0.037	+0.164	+0.165	+0.008	

8 H



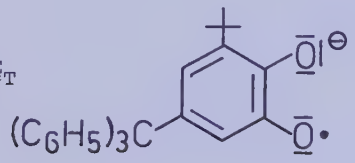
Toluol	-1.4	-10.6	-	+0.10	$a_{^{119}Sn}$=28.1
-30	-0.5	- 3.79	-	+0.036	10.03
$^{+}Sn(C_6H_5)_3$	+0.028	+0.165	-	-0.0016	$a_{^{119}Sn}$=26.8
					9.57

≙ I ≙



CCl_4	-2.0	-10.82	+0.98	+0.13
-10	-0.71	- 3.86	+ 0.35	+0.046
$^{+}Sn(C_6H_5)_3$	+0.031	+0.168		-0.002

≙ E_T ≙



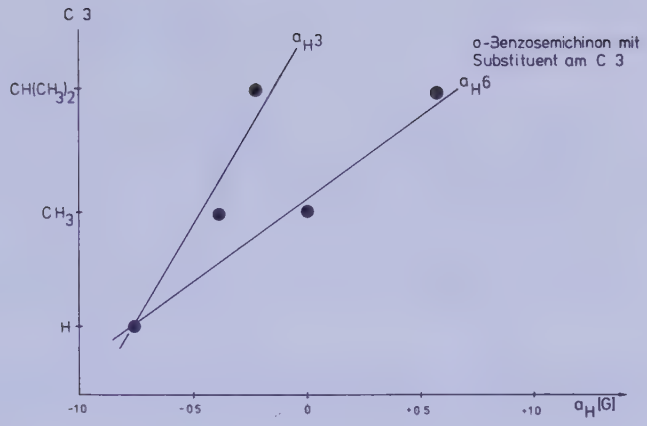
Toluol	+0.15	-7.9	-	+1.35
-30	+0.054	-2.82	-	+0.48
$^{+}Sn(C_6H_5)_3$		+0.123		-0.021

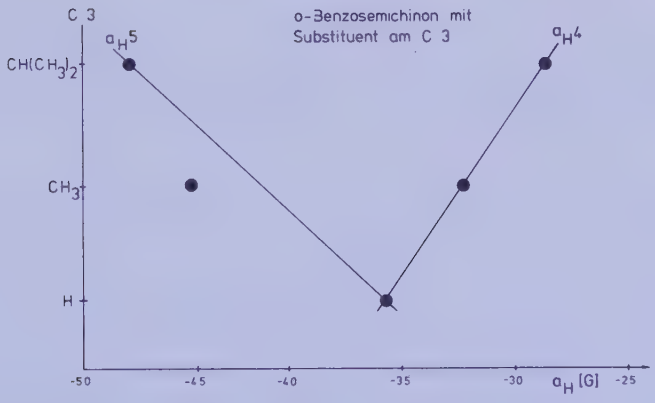
≙ E ≙

Toluol	+0.15	-7.05	-	+1.30	$a_{^{119}Sn}$=-27.95
-40	+0.054	-2.52	-	+0.46	- 9.98
$^{+}Sn(o\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4)_3$		+0.109	-	-0.020	$a_{^{117}Sn}$=-26.78
					- 9.56

	MTHF	+0.13	-7.81	-	+1.48
≙ E_M	-30	+0.046	-2.79	-	+0.53
	$^{+}Sn(C_6H_5)_3$		+0.121	-	-0.023

	Toluol	+0.15	-7.93	+1.0	+1.69
≙ G	-20	+0.054	-2.83	+0.36	+0.60
	$^{+}Sn(C_6H_5)_3$		+0.123		-0.026


C 3
a_H^3
a_H^6
o-Benzosemichinon mit
Substituent am C 3
$CH(CH_3)_2$
CH_3
H
-10
-05
0
+05
+10
a_H[G]


C 3
a_H^5
a_H^4
o-Benzosemichinon mit
Substituent am C 3
$CH(CH_3)_2$
CH_3
H
-50
-45
-40
-35
-30
-25
a_H [G]

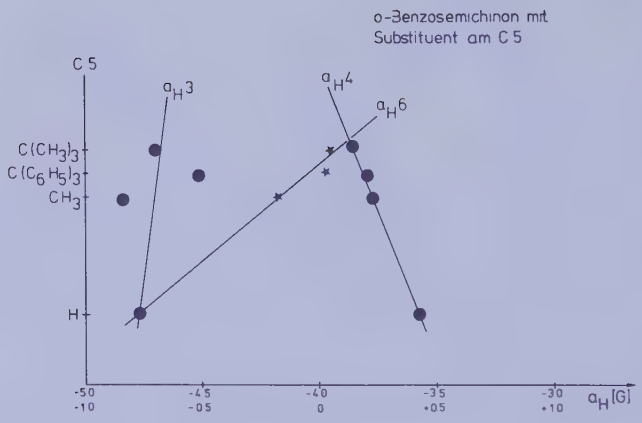


Abbildung 14: Korrelation der Protonenkopplungen mit den Substituenten an den o-Benzosemichinonen.

Das System 9 A weist für alle Kopplungsparameter einheitliche Vorzeichen auf. Die Summe der Spindichten an den C-Atomen 3-6 beträgt 0.376. Vergleichbare Werte werden auch bei den Systemen 4b B, 4b D und 9 C beobachtet.

Beim 3-Methyl-o-benzosemichinon des Systems 4b B nimmt die Spindichte in 6-Stellung in Relation zum unsubstituierten o-Benzosemichinonanion signifikant ab, so daß sowohl in den ESR- wie in den ENDOR-Spektren keine Protonenkopplungen mehr gefunden wurden. Beim Übergang zum System 4b D werden erstmalig 2 positive Kopplungen durch die ENDOR-TRIPLE-Resonanz festgestellt, die den Positionen 3 bzw. 6 zugeordnet werden. Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann diese Zuordnung jedoch nicht endgültig entschieden werden. Bezüglich der Vorzeichenbestimmung der Spindichte ist dies aber bedeutungslos, da

beide Interpretationen eine negative Spindichte für die 6-Stellung ergeben. Damit ist offenkundig erwiesen, daß schon die Einführung einer Alkylgruppe eine bemerkenswerte Änderung in der Spindichteverteilung im o-Benzosemichinon zur Folge hat.
Der Einfluß der Substituenten wurde anhand der Systeme $\underline{\underline{9}}\ \underline{\underline{C}}$ - $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{I}}$ untersucht. Beim System $\underline{\underline{9}}\ \underline{\underline{C}}$ wird die Spindichte ρ_{C6} zunächst kleiner und nimmt dann für $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{H}}$ und $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{I}}$ negative Werte an. Die negativen Vorzeichen der Spindichten bei $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{H}}$ und $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{I}}$ werden entsprechend der Abnahmetendenz von ρ_{C6} beim System $\underline{\underline{9}}\ \underline{\underline{C}}$ der 6-Stellung zugeordnet (siehe dazu Abbildung 14).

Bei den disubstituierten Systemen $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{E}}_T$ - $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{G}}$ lassen sich die ENDOR-Spektren ohne weiteres interpretieren. Durch die tert.-Butylgruppe in Position 3 kann die negative Spindichte sicher der Position 6 zugeordnet werden. Bei den Systemen $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{E}}_T$ - $\underline{\underline{8}}\ \underline{\underline{E}}_M$ zeigt sich, daß Gegenion und Lösungsmittel nur eine geringe Variation der Protonenaufspaltungen hervorrufen, während der Vorzeichenwechsel scheinbar nur durch Substituenteneinflüsse bedingt ist.

Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, lassen sich in den ENDOR-Spektren die Resonanzfrequenzen der metallorganischen Kationen auffinden.

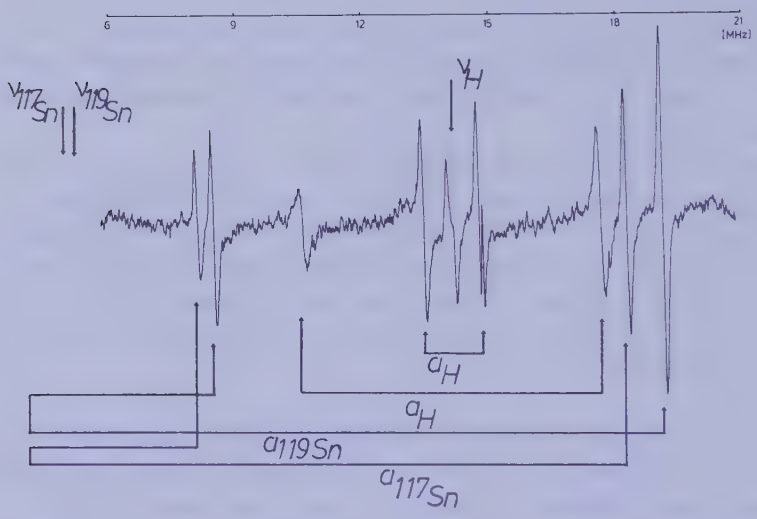


Abbildung 15: ENDOR-Spektrum von 6 E.

Neben den 6 Protonen-Resonanzlinien, die sich um die Frequenz des freien Protons ν_P = 14.25 MHz zentrieren, werden bei 8.31; 8.65; 18.47 und 19.30 MHz die Komponenten der beiden im natürlichen Isotopengemisch vorhandenen magnetischen Zinnkerne ^{119}Sn und ^{117}Sn beobachtet, die um die Larmorfrequenz des Zinns $\nu_{^{119}Sn}$ = 5.312 MHz bzw. $\nu_{^{117}Sn}$ = 5.077 MHz (bei H_o = 3300 G) orientiert sind. Dabei sind die niederen Frequenzen bei 8.31 und 8.65 MHz Spiegelungen bei ν = 0 MHz. Im ENDOR-TRIPLE Experiment wird ein negatives Vorzeichen für die Zinnkopplung bestimmt. Ohne Kenntnisse der Polarisation der s-Orbitale am Zinnatom und der Spinübertragungsmechanismen kann jedoch keine Aussage über die Spindichte am Zinnatom gemacht werden.

6. Diskussion

Bei den hier untersuchten paramagnetischen Ionenpaaren konnte ESR-spektroskopisch keine Variation der Linienbreite beobachtet werden. Dagegen fanden andere Autoren [42] bei der Umsetzung von 3,6-Di-tert.butylbrenzcatechin mit Dimethylzinndichlorid Ionenpaare, die ein dynamisches Verhalten zeigten, das sie auf die "Migration" des Zinnkations zwischen den beiden Sauerstoffatomen des o-Benzosemichinonanions zurückführten. Unter Verwendung von Trimethylzinnchlorid konnten jene Autoren im Temperaturbereich von -90° C bis +130° C jedoch keine Veränderungen der Spektren beobachten.

Da bei allen untersuchten paramagnetischen Zinnkomplexen über dem ganzen Temperaturbereich eine Zinn-HFS beobachtet werden konnte und ESR-spektroskopisch keine Hyperfeinstrukturen von magnetischen Kernen der Lösungsmittelmoleküle nachzuweisen waren, ist es naheliegend, daß die Semichinon-Zinn-Komplexe als Kontaktionenpaare vorliegen, wobei allerdings zwischen Zinn und Sauerstoff kovalente Bindungsanteile vorhanden sein müssen, sodaß diese Verbindungen auch als paramagnetische Sn, O-C-Heterocyclen aufgefaßt werden könnten.
Während bei allen Semichinon-Zinn-Komplexen unter Verwendung von $\underline{\underline{F}}$ unabhängig vom Solvents und der Zinnkomponente weitgehend identische Protonenkopplungskonstanten gefunden werden ($a_{H_{4,5}}$ = 3.65 - 3.8 G), die zudem keine Temperaturabhängigkeit zeigen, variiert die Protonenkopplungskonstante a_{H_4} bei den Zinnkomplexen unter Verwendung von $\underline{\underline{E}}$ zwischen 3.8 G (bei $\underline{1}$ $\underline{\underline{E}}$ Tol, -90° C, Typ III) und 2.15 G (bei $\underline{6}$ $\underline{\underline{E}}$ MTHF, -80° C, Typ II). Obwohl der Einfluß von Lösungsmittel und Gegenion auch von Theoretikern wie J. Spanget-Larsen [8] in MO-Berechnungen bezüglich der Spindichteverteilung in o-Benzosemichinonen berücksichtigt wird (über elektrostatische Felder, die an den Sauerstoffatomen des Semichinons wirken sollen), scheint es doch

angesichts dieser großen Kopplungsdifferenzen und der Temperaturabhängigkeit der Protonenkopplung bei den Systemen unter Verwendung von E eher wahrscheinlich zu sein, daß ein Gleichgewicht zwischen energetisch unterschiedlichen Permutationsisomeren TBP X und TPB Y vorliegt.

Zur Übertragung der Spindichte vom o-Benzosemichinonanion auf das Organylzinnkation können mehrere Mechanismen beteiligt sein.

- ein π-σ-Spinpolarisationsmechanismus
- eine Polarisierung der Zinn-Sauerstoffbindung durch das einfach-besetzte π-Orbital mittels eines Hyperkonjugationsmechanismus.
- Spindichte am Zinnatom, durch Überlappung geeigneter Orbitale.

Bei ENDOR-TRIPLE-Resonanz-Untersuchungen (Kap. II.5.) wurde ein negatives Vorzeichen für die Zinnkopplung gefunden. Da jedoch über Q, B und denPolarisationsmechanismus der inneren s-Orbitale des Zinnatoms bis heute keine Aussage gemacht werden kann, ist dieses experimentelle Ergebnis nicht zu werten. Es kann somit auch nicht beurteilt werden, welchen Anteil die verschiedenen Mechanismen an der Übertragung der Spindichte auf das Zinn haben.

Versuche die Zinnkopplungen der untersuchten paramagnetischen Ionenpaare mit den Gutmann'schen Donornumbers zu korrelieren, zeigten sich wie erwartet (s. W. Lubitz [23]) als erfolglos. Werden die Zinnkopplungskonstanten gegen die Donorzahlen aufgetragen, so werden vielmehr sprunghafte Änderungen der Kopplungswerte beobachtet.

4 E	Lösungsmittel	DN [kcal/Mol]	a^{119}_{Sn} [G]
	n-Hexan	0.0	11.75
	CCl_4	0.0	11.80
	Toluol	-	11.70
	Acetonitril	14.1	12.05
	Dioxan	14.8	12.10
	THF	20.0	12.05
	DMF	26.6	9.10
	DMSO	29.8	9.40

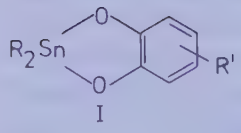
Es ist daher naheliegend, daß erst Lösungsmittelmoleküle großer Donorstärke und geeigneter Sterik an das Zinnkation koordinieren können. Diese Beobachtung unterstützt die Vorstellung einer koordinationschemischen Behandlung der Solvation.

Aufgrund dieser Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, daß alle untersuchten Semichinon-Zinn-Komplexe als Kontaktionenpaare mit partiell kovalenter O-Sn-Bindung vorliegen. In Solventien großer Donorzahl werden hexakoordinierte Spezies angenommen. Zinnkomplexe mit einem Typ IV-Verhalten können daher in einem Gleichgewicht zwischen Spezies mit trigonalbipyramidaler Struktur und Spezies mit oktaedrischer Struktur existent sein. Die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an einen Zinnkomplex dürfte sowohl von der Sterik des Solventmoleküls und der Sterik der Substituenten am Zinn, als auch von der Zahl und Stärke der Donorzentren des Solvents abhängig sein. So zeigen, wie schon ausgeführt wurde, die Semichinon-Zinn-Komplexe 5 E und 6 E wahrscheinlich aufgrund der sterisch anspruchsvollen Zinnsubstituenten keine Abhängigkeit von der Donorzahl der Solventien.

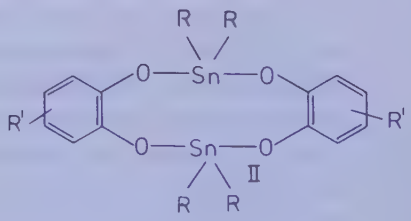
III. Untersuchung diamagnetischer Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Triarylzinn-Verbindungen mit Brenzcatechinen

1. Einführung

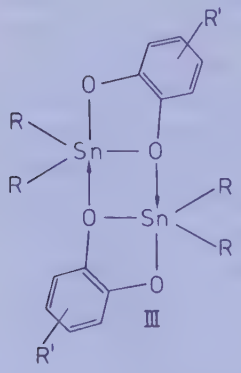
Aus paramagnetischen Triorganylzinn-Semichinon-Ionenpaaren bilden sich diamagnetische Reaktionsprodukte, deren Struktur noch nicht definitiv bekannt ist. Experimentelle Untersuchungen ergeben, daß Zinn- und Brenzcatechinkomponente im Verhältnis 1:1 vorliegen [7]. Die o-Phenylendioxidiorganyl-Zinn-Verbindungen werden zum Teil unter recht drastischen Reaktionsbedingungen dargestellt. Sie werden sowohl bei der Umsetzung von Brenzcatechinen mit Dialkyldichlorstannanen[43,44] als auch bei der Reaktion von Distannanen mit Di-tert.butylbenzochinonen-(1,2) [45] gebildet. Für die auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen werden in der Literatur [46] folgende Strukturen diskutiert:



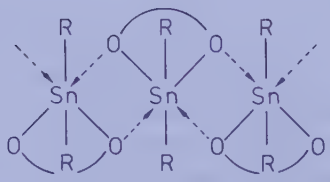
I



II



III



IV

Massenspektroskopische Untersuchungen [7] ergaben, daß sowohl die in den ES-Spektren als auch die in den FD-Spektren beobachteten Peaks mit den Strukturen I, II oder III zu vereinbaren sind.

Die Quadrupolaufspaltung der ^{119m} Zinn-Mößbauerspektroskopie liefert Informationen über die Koordinationszahl am Zinnatom [47,48]. Die sehr großen Kernquadrupolaufspaltungen für 4 o-Phenylendioxidialkylstannane (ΔE_q = 3,35 - 3,60 mm·sec^{-1}) [46] sind konsistent mit der linear polymeren Struktur IV. Die Autoren nehmen einen verzerrten Oktaeder an, in dem das Zinnatom hexakoordiniert vorliegt.

Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung von o-Phenylen-dioxidibutylzinn in Pyridin [43] entspricht einer monomeren Struktur I. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von o-Phenylendioxidialkylzinn-Verbindungen [45] ergeben Werte, die den Strukturen II oder III zugeordnet werden können.

2. Darstellung

Einige Zeit nach dem Zusammengeben äquimolarer Mengen eines Brenzcatechins mit einem Triorganylzinncarboxylat bzw. Bis(triorganylzinn)-oxid wird eine stetige Abnahme der Radikalkonzentration beobachtet, während gleichzeitig diamagnetische farblose Niederschläge ausfallen. Diese Reaktionsprodukte bilden sich in jedem beliebigen organischen Lösungsmittel. Sie sind meistens in üblichen organischen Solventien wenig löslich und zersetzen sich bei hohen Temperaturen ohne vorher zu schmelzen.

Um eine genaue Aussage über die Struktur diamagnetischer Endprodukte machen zu können, wurde versucht, unter Verwendung der Zinnkomponenten 5, 6 und 7 und des Brenzcatechins G mit Hilfe folgender präparativer Methoden Einkristalle

für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen:

- Zinnkomponente und Brenzcatechin werden in verschiedenen organischen Solventien wie Toluol, Chloroform, MTHF, THF, Aceton und Ethanol zur Reaktion gebracht. Nach einiger Zeit wurden die gebildeten diamagnetischen Produkte isoliert.

- Nach Bildung paramagnetischer Ionenpaare aus 5 G, 6 G und 7 G wurde das verwendete Lösungsmittel unter Einleiten von Stickstoff in das Reaktionsgefäß langsam abdestilliert.

- Nach Bildung paramagnetischer Komplexe in Ethanol wurde das Reaktionsgefäß in einer mit etwas Petrolether 50/70 gefüllten DC-Kammer mehrere Wochen im Dunkeln aufbewahrt und die Entstehung der Niederschläge verfolgt.

- Zum Umkristallisieren der diamagnetischen Reaktionsprodukte wurde das Lösungsmittel variiert: Dioxan, THF und Methanol.

Durch Umkristallisieren des diamagnetischen Reaktionsproduktes aus 5 G aus Methanol konnten schließlich farblose Einkristalle von 10 gewonnen werden, die jedoch an der Luft sehr instabil sind. Alle anderen Versuche, geeignete Kristalle für eine Strukturanalyse zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

3. Spektroskopische Untersuchungen der diamagnetischen Reaktionsprodukte

Die analytischen Daten der diamagnetischen Reaktionsprodukte aus 5 G, 6 G und 7 G (10 - 12) stimmen mit denen, der früher untersuchten, in gleicher Weise synthetisierten Produkten, völlig überein. Die diamagnetischen Reaktionsprodukte entsprechen daher in ihrer Zusammensetzung o-Phenylendioxidiorganyl-Zinn-Verbindungen.

Isolierte Reaktionsprodukte und deren analytische Daten sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5: Massenspektren der untersuchten Reaktionsprodukte

Reaktionsprodukt aus	Verbindung	Mol.-Masse Ber.[a]	Gef.[b]
5 G	10	630	630
6 G	11	554	554
7 G	12	554	554
		1106	1106

a) Berechnet für ^{120}Sn.

b) Massenspektroskopisch durch Elektronenstoßanregung.

Bei dem Reaktionsprodukt aus 7 G werden im ES-Spektrum geringe Intensitäten bei m/e-Werten gefunden, die einer dimeren Struktur II oder III entsprechen. Daher besteht entweder die Möglichkeit, daß monomere und dimere Spezies nebeneinander vorliegen, oder daß ein Monomeres aus einer dimeren oder polymeren Verbindung durch Fragmentierung entstanden ist.

Tabelle 6: ^{1}H-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen 10 - 12 in $CDCl_3$

10

ppm	Multiplizität	Zuordnung
0,97	Sing.	9 H (tert.butyl)
1,23	Sing.	9 H (tert.butyl)
3,48	Sing.	6 H (Methanol)
6,4	Sing.	1 H (Phenylprotonen des
6,72	Sing.	1 H Brenzcatechins)
7,45 - 7,67	Multipl.	8 H (Protonen der Sn-Substituenten)

11

ppm	Multiplizität	Zuordnung
1,05	Sing.	9 H (tert.butyl)
1,25	Sing.	9 H (tert.butyl)
3,34	Sing.	6 H (O-CH_3)
6,61	Sing.	1 H (Phenylprotonen d.
6,63	Sing.	1 H Brenzcatechins)
6,67 - 7,71	Multipl.	8 H (Protonen der Sn-Substituenten)

12

ppm	Multiplizität	Zuordnung
1,09	Sing.	9 H (tert.butyl)
1,50	Sing.	9 H (tert.butyl)
3,72	Sing.	6 H (O-CH_3)
6,75	Sing.	1 H (Phenylprotonen d.
6,80	Sing.	1 H Brenzcatechins)
6,82	Dublett	4 H (Protonen der Sn-
7,62	Dublett	4 H Substituenten)

Bei allen untersuchten Verbindungen lassen sich in den ES-Spektren Peaks auffinden, die dem Molekulargewicht der Monomeren entsprechen.
Die Verbindung 12 zeigt außerdem eine Intensität bei m/e-Werten, die einer dimeren Struktur II oder III entspricht.
Die isolierten Reaktionsprodukte 11 und 12 zeigen ein amorphes Aussehen, während 10 in sehr schönen Kristallen anfiel, die jedoch an der Luft schnell trüb wurden.

Die flächenbezogene Auswertung der Protonensignale in den ^{1}H-NMR-Spektren von 10, 11 und 12 zeigt eindeutig, daß in den vorliegenden Verbindungen mit einer Brenzcatechineinheit zwei Arylreste der Zinnkomponente verbunden sind.
Bei 10 werden noch die CH_3-Protonen von 2 Methanolmolekülen gefunden. Die Differenzen, die bei 10 bezüglich des Gehaltes an Methanol aufgetreten sind (vergl. Elementaranalyse B III.2.1.), liegen daran, daß die Verbindung im Kristall eingebautes Methanol sehr leicht verliert.

4. Kristallstruktur von 3.5-Di-tert.-butyl-1,2-phenylendioxi -bis(o-trifluormethylphenyl)-(methanol)-Zinn(IV) (10)

Um eine definitive Aussage über die Struktur des diamagnetischen Reaktionsproduktes zu machen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von 10 durchgeführt. Es wurden durch Umkristallisation aus Methanol farblose Einkristalle erhalten.

Kristalldaten

Abmessungen:	ca. 0.2 x 0.25 x 0.3 mm³
Kristallklasse:	triklin
Raumgruppe:	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten:	a = 10.451 (4) Å
	b = 11.905 (2) Å
	c = 15.379 (4) Å

	α = 96.42 (2) °
	β = 104.17 (2) °
	γ = 111.43 (2) °
Zellvolumen:	V = 1683.3 Å^3
Z = 2	
Summenformel:	$C_{29}H_{32}F_6O_3Sn \cdot 2CH_3OH$
Molmasse:	661.25
Berechnete Dichte:	1.43 g/cm^3

Intensitätsmessung (automatisches Vierkreis-diffraktometer ENRAF-NONIUS-CAD 4, Graphitmonochromator)

Strahlung:	Mo-K_α (λ = 0.7107 Å)
Θ-Bereich:	3 - 25°
Meßtemperatur:	-100° C
symmetrieunabhängige Reflexe:	5507
mit $F_o = 4\,\sigma\,(F_o)$	4810
Absorptionskoeff. μ =	14.9 cm
R =	0.047
R_G =	0.059 (Einheitsgewichte)

Die Lage des Sn-Atoms wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese bestimmt. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit dem Zinnatom als Streumodell lieferte das vollständige Molekül. Im Verlauf der Verfeinerung wurden für Sn, O und F anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt (C isotrop) und zwei Lösungsmittelmoleküle (Methanol) mit in das Strukturmodell aufgenommen. Die maximale Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug 0.4 e/Å^3.

Die Tabelle 7 enthält gemäß der Atombezifferung in Abbildung 16 die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel.

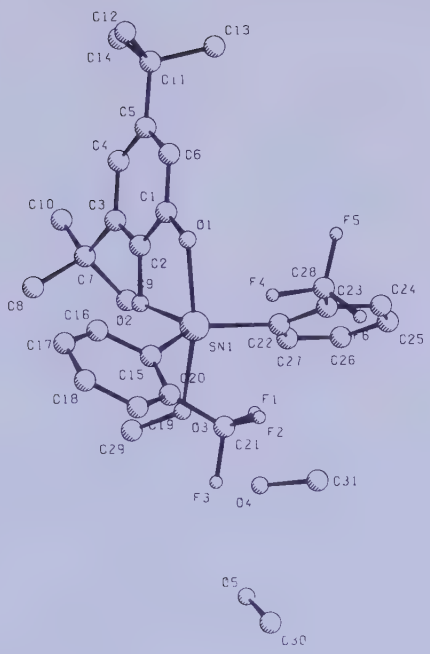


Abbildung 16: Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von 10.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Prof. Dr. W. Winter und Herrn Dr. T. Butters am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. An dieser Stelle sei diesen Herren sehr herzlich gedankt.

Tabelle 7: Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°); geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Sn1-01	2.091(4)	01-Sn1-02	80.8(2)
Sn1-02	2.006(4)	01-Sn1-03	161.4(2)
Sn1-03	2.251(4)	01-Sn1-C15	96.8(2)
Sn1-015	2.135(6)	01-Sn1-C22	97.0(2)
Sn1-C22	2.132(6)	02-Sn1-03	80.6(2)
01-C1	1.366(7)	02-Sn1-C15	111.7(2)
02-C2	1.382(7)	02-Sn1-C22	110.2(2)
C1-C2	1.410(8)	03-Sn1-C15	90.4(2)
		03-Sn1-C22	89.1(2)
		C15-Sn1-C22	137.4(2)
		Sn1-01-C1	109.1(3)
		Sn1-02-C2	111.8(3)
		01-C1-C2	117.2(5)
		02-C2-C1	116.7(5)
		Sn1-C15-C16	113.6(4)
		Sn1-C15-C20	128.3(5)
		Sn1-C22-C23	125.9(4)
		Sn1-C22-C27	116.6(4)

5. Diskussion der Molekülstruktur

Das wesentliche Ergebnis der Strukturbestimmung ist die Tatsache, daß eine monomere o-Phenylendioxidiarylzinn-Verbindung vorliegt. Das Zinnatom ist fünffach koordiniert und liegt um ca. 0.5 Å über der Ebene des 3.5-Di-tert.-

butyl-o-phenylen-Aromaten. Ein axialer Ligandenplatz wird von einem Methanolmolekül besetzt, während zwei weitere Methanolmoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden und daher fest lokalisiert sind. In der etwas verzerrten trigonalen Bipyramide sind die beiden axialen Zinn-Sauerstoff-Bindungen, wie zu erwarten war, größer als die Sn-O-Bindung in äquatorialer Richtung. Auch weicht der axiale Bindungswinkel unter dem Einfluß der sterisch anspruchsvollen Trifluormethylphenyl-Gruppen wesentlich vom Idealwert von 180° ab. Alle axial-äquatorialen O-Sn-O-Winkel sind kleiner als 90°. Wegen der größeren Raumbeanspruchung der propellerartig angeordneten Trifluormethylphenyl-Gruppen ist darüber hinaus der äquatoriale C-Sn-C-Bindungswinkel stark aufgeweitet.

Das schlechte Lösungsverhalten der bisher untersuchten o-Phenylendioxidiorganylzinn-Verbindungen kann mit dimeren oder polymeren Strukturen mit penta- oder hexakoordiniertem Zinn erklärt werden, da wegen der abgesättigten Koordinationsstellen am Zinnatom das Molekül schwer solvatisiert werden kann. Die vorliegende Verbindung 10 zeigt jedoch eine gute Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Solventien auf. Das koordinierte Methanolmolekül wird hier die Bildung Dimerer oder Polymerer mit koordinativen O-Sn-Bindungen verhindern. Ähnliche Auffassung vertraten auch Emeléus und Zuckermann [43], die aufgrund der Löslichkeit von o-Phenylendioxidibutylzinn in Pyridin annahmen, daß die intermolekularen O-Sn-Bindungen durch Pyridinmoleküle aufgebrochen werden und so die Verbindung gelöst wird.

IV. Untersuchung paramagnetischer Ionenpaare aus o-Benzosemichinonanionen-Radikale und Organylquecksilber-Kationen

1. Einführung

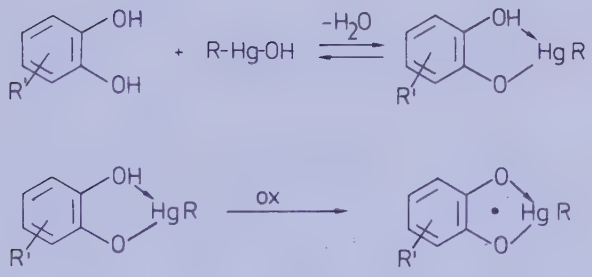
Bei photochemischen und thermischen Reaktionen von Diorganylquecksilber mit o-Benzochinonen entstehen paramagnetische Organylquecksilbersemichinon-Komplexe, die von G.A. Gladyshev et al. [49] und D. Weir et al. [50] ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Analoge Metallkomplexe erhielten die Autoren G.A. Gladyshev et al. auch bei der Umsetzung von Alkylquecksilberchlorid mit Natriumsemichinolat. Während D. Weir et al. paramagnetische Ionenpaare annehmen, diskutieren die russischen Autoren ein Gleichgewicht zwischen neutralen Radikalen und paramagnetischen Ionenpaaren aus Organylquecksilber-Kationen und o-Benzosemichinon-Anionen. Allerdings können sie für das Vorliegen eines Gleichgewichts keine experimentellen Befunde angeben.

In Anlehnung an Untersuchungen paramagnetischer Ionenpaare aus Organothallium- bzw. Triorganylzinn-Kationen und o-Benzosemichinon-Anionen [5,6,7] werden in analoger Weise Organoquecksilberhydroxide und Brenzcatechine bzw. o-Benzochinone in Lösung zur Reaktion gebracht und ESR-spektroskopisch untersucht.

2. ESR-Untersuchungen

Äquimolare Mengen von Organylquecksilberhydroxiden und Brenzcatechinen reagieren in organischen Solventien in Gegenwart von Luftsauerstoff zu paramagnetischen Organylquecksilber-Semichinon-Komplexen, die leicht ESR-spektroskopisch untersucht werden können. Die Radikalkonzentration der so erhaltenen Komplexe kann durch Zugabe von Dibenzoylperoxid oder Silberoxid bedeutend erhöht werden. In Analogie

zur Bildung paramagnetischer Zinn- und Thalliumkomplexe [5,6,7] wird angenommen, daß im ersten Reaktionsschritt ein diamagnetischer Komplex entsteht, der durch Oxidation zu den leicht nachweisbaren Radikalen weiterreagiert.



Anstelle eines Brenzcatechins kann auch ein o-Benzochinon unter Sauerstoffausschluß mit Organylquecksilberhydroxid in organischen Solventien zu den paramagnetischen Organoquecksilber-Semichinon-Komplexen reagieren. Für diese Reaktion muß eine photochemische Reduktion des o-Benzochinons angenommen werden.

Die gleichen paramagnetischen Quecksilberkomplexe konnten auch durch Umsetzung von Organylquecksilberhydroxid mit einem Brenzcatechin und dem entsprechenden o-Benzochinon im Molverhältnis 2/1/1 erhalten werden. Dazu werden die Komponenten in einem organischen Lösungsmittel unter Luftausschluß zur Reaktion gebracht.

Eingesetzte Brenzcatechine und Organylquecksilberhydroxide sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die ESR-spektroskopischen Daten der untersuchten paramagnetischen Komplexe können der Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 8: Eingesetzte Brenzcatechine bzw. o-Benzochinone*

	A	B	C	H	E	F
R^3	H	CH_3	H	H	$t\text{-}C_4H_9$	$t\text{-}C_4H_9$
R^4	H	H	CH_3	$C(C_6H_5)_3$	H	H
R^5	H	H	H	H	$C(C_6H_5)_3$	H
R^6	H	H	H	H	H	$t\text{-}C_4H_9$

Eingesetzte Organylquecksilberhydroxide*

13 Methylquecksilberhydroxid
14 Phenylquecksilberhydroxid

* Im folgenden Text werden die Komplexe bezüglich der Quecksilberkomponente mit arabischen Ziffern und bezüglich des Brenzcatechins mit Buchstaben bezeichnet.

Tabelle 9: ESR-Daten bei Raumtemperatur

Produkt aus	Lösungsmittel*	a_H a) (G)	a_H b) (G)	$a_{^{119}Hg}$ (G)	ΔH (mG)	g	$da_{^{119}Hg}/dT$ (mG/°C)
13 A	MTHF	0.75(2)	3.70(2)	1.25	350	2.00002	-
13 D	Pyridin	0.38 0.75	3.65(2)	-	250	2.00044	-
13 E	n-Hexan	-	2.65	4.35	650	1.99934	+ 9.6
	Toluol	-	2.65	3.40	600	1.99999	-
	Acetonitril	-	2.60	3.50	600	2.00001	-
	Dioxan	-	2.60	2.20	650	1.99989	-
	MTHF	-	2.65	3.25	450	2.00001	-
	Aceton	-	2.70	3.50	500	1.99992	-
	Methanol	-	2.95	3.20	400	2.00022	-
	DMF	-	2.65	3.30	550	2.00028	-
	DMSO	-	2.60	3.00	550	2.00025	-
	Ethanol	-	2.90	3.40	500	2.00004	-
	Pyridin	-	2.75	1.50	350	2.00019	+ 20.0
13 F	Toluol	-	3.50	4.10	200	1.99962	-
	Xylol	-	3.50	4.20	150	1.99965	+ 9.2
	Dioxan	-	3.50	2.70	250	1.99983	-

13 F	DMF	-	3.50	3.60	350	1.99987	+ 11.2
	Pyridin	-	3.475	2.90	300	2.00025	-
14 B	MTHF	0.90(3)	2.65	1.10	300	1.99972	-
			4.45				
14 C	Toluol	1.25	5.30(3)	1.30	250	1.99983	-
			3.40				
14 E	MTHF	0.20	2.70	1.85	200	1.99963	-
	Aceton	0.30	2.65	1.60	250	1.99965	-
	Pyridin	-	2.85	0.80	300	2.00004	-
14 F	Pyridin	-	3.50	1.00	200	2.00007	-

* Lösungsmittel werden in Reihenfolge zunehmender Donorzahlen angegeben.

a) Kopplung der in 3- bzw. 6-Stellung des Brenzcatechins gebundenen Protonen.

b) Kopplung der in 4- bzw. 5-Stellung des Brenzcatechins gebundenen Protonen.

Durch Variation des Lösungsmittels sollte in einer etwas längeren Meßreihe bei dem Komplex 13 E (Tabelle 9) versucht werden, die Metall-Kopplungskonstante mit den Donorzahlen gängiger Lösungsmittel zu korrelieren.

Die ESR-Spektren der untersuchten paramagnetischen Metallkomplexe zeigen bei Raumtemperatur ein gutes Signal/Rauschverhältnis und bezüglich der Protonen-HFS eine gute Auflösung. Das ESR-Spektrum aus Brenzcatechin und Methylquecksilberhydroxid in MTHF (Abb. 17) zeigt bei RT ein Triplett von Tripletts, die eindeutig zwei unterschiedlichen Protonenpaaren zugeordnet werden können, so daß das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes als gesichert angenommen werden kann. Bestätigt wird dies auch durch das Triplett im ESR-Spektrum des paramagnetischen Quecksilberkomplexes aus Methylquecksilberhydroxid und 3,6-Di-tert.butylbenzochinon(1,2) in Toluol, das durch die Wechselwirkung mit 2 gleichwertigen Protonen entsteht (Abb. 18).

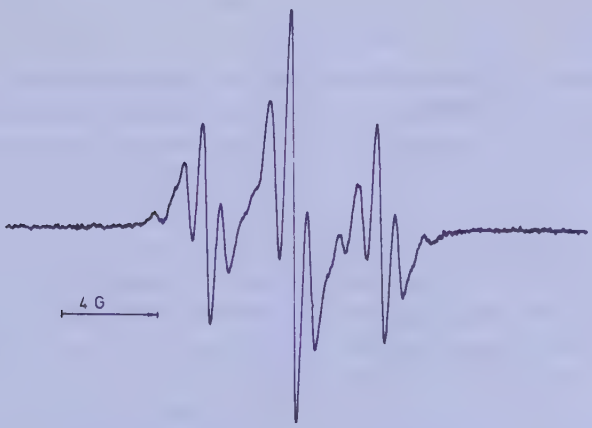


Abbildung 17: ESR-Spektrum des Komplexes aus Methylquecksilberhydroxid und Brenzcatechin (13 A) in MTHF bei Raumtemperatur.

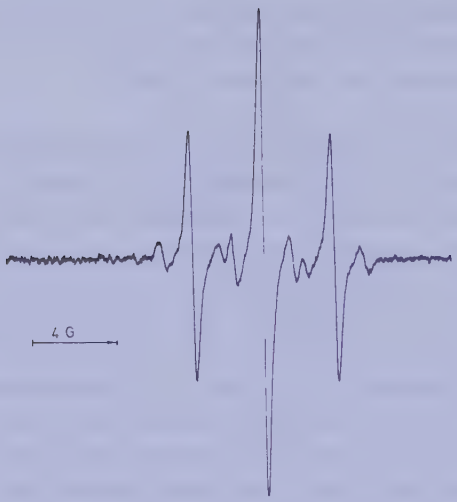


Abbildung 18: ESR-Spektrum des Komplexes aus Methylquecksilberhydroxid und 3,6-Di-tert.butylbenzochinon(1,2) (13 F) in Toluol bei Raumtemperatur.

Die ESR-Parameter a_H, $a_{^{199}Hg}$ und g-Faktor des Komplexes 13 F sind ähnlich den entsprechenden Parametern, die die Autoren E.N. Gladyshev et al. für den gleichen paramagnetischen Komplex angeben (Tab. 10).

Tabelle 10: Experimentelle ESR-Daten des paramagnetischen Komplexes aus der Umsetzung von 3,6-Di-tert. butylbenzochinon(1,2) mit
a) Methylquecksilberhydroxid (Tab. 9)
b) Dimethylquecksilber [49)]

a)	b)
Toluol, RT	Toluol
$a_H^{4,5}$ = 3.50 G	$a_H^{4,5}$ = 3.70 G
$a_{^{199}Hg}$ = 4.10 G	$a_{^{199}Hg}$ = 5.60 G
g = 1.99962	g = 1.9987

Die Differenzen in den Kopplungsbeträgen und im g-Faktor zwischen vorliegenden Meßergebnissen und den Meßwerten von E.N. Gladyshev et al. können eventuell damit erklärt werden, daß diese Autoren in ihrer Publikation keine Meßtemperatur angeben.
Trotzdem darf sicherlich angenommen werden, daß die hier untersuchten paramagnetischen Organylquecksilber-Semichinon-Komplexe identisch mit den der von den russischen Autoren aus Diorganylquecksilber und o-Benzochinon dargestellten paramagnetischen Ionenpaaren sind. Die Autoren D. Weir et al. können unter Verwendung vergleichbarer Reaktionskomponenten im ESR-Spektrum keine Quecksilber-HFS auflösen, so daß vergleichbare Daten fehlen.

Auf der low-field- und auf der high-field-Seite jedes Protonensignals im ESR-Spektrum wird eine Quecksilberabsorption gefunden, die aus der Wechselwirkung des ungepaarten π-Elektrons mit dem magnetischen Quecksilberkern ^{199}Hg resultiert. Die Quecksilberkopplungen des ^{201}Hg-Kerns konnten in keinem der ESR-spektroskopisch untersuchten Metallkomplexe aufgelöst werden. Kernspins, magnetische Momente und die Häufigkeiten der Quecksilberisotopen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Kernspins, magnetische Momente und Häufigkeiten der Quecksilberisotopen

Isotop	Häufigkeit	μ_I / μ_K	Kernspin
^{196}Hg	0,15 %	0	0
^{198}Hg	10,12 %	0	0
^{199}Hg	17,04 %	0.497859	1/2
^{200}Hg	23,25 %	0	0
^{201}Hg	13,18 %	-0.55293	3/2
^{202}Hg	29,54 %	0	0
^{204}Hg	6,72 %	0	0

Aus dem Verhältnis der magnetischen Momente der ^{199}Hg- und ^{201}Hg-Kerne und unter Berücksichtigung ihrer unterschiedlichen Kernspins wird berechnet, daß der Kopplungsparameter $a_{^{201}Hg}$ um den Faktor

$$\frac{\left|\mu_{^{199}Hg}\right| \; I_{^{201}Hg}}{\left|\mu_{^{201}Hg}\right| \; I_{^{199}Hg}} = 2.7013$$

kleiner ist als $a_{^{199}Hg}$.

Das Quartett der Quecksilber-HFS des ^{201}Hg-Kerns liegt unter Annahme der experimentell bestimmten $a_{^{199}Hg}$-Kopplung von 4.1 G (13 F in Toluol bei RT) in der Linienbreite der Protonen-HFS der unmagnetisches Quecksilber enthaltenden Organylquecksilber-Semichinon-Komplexe und in der

Linienbreite der ^{199}Hg-Satelliten. Da jedoch bei keinem der untersuchten Systeme eine Quecksilber-HFS des ^{201}Hg-Kerns gefunden wird, kann auch das elektrische Quadrupol-Moment des ^{201}Hg-Kerns für das Nichtauffinden einer ^{201}Hg-HFS verantwortlich sein.
Zudem beträgt die Linienintensität einer Quecksilber-HFS-Komponente entsprechend der relativen Häufigkeit der ^{201}Hg-Isotopen nur 3,3 % der Gesamtintensität, ist also etwa halb so groß wie die ^{199}Hg-Linienintensität.

Die Protonen-HFS-Kopplungskonstanten der unter Verwendung von E und F dargestellten und untersuchten paramagnetischen Quecksilberkomplexe sind weitgehend unempfindlich gegenüber Variation aprotischer Solventien und Temperaturänderungen. Bei der Metallkopplung und beim g-Faktor wird dagegen eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet. Eine Korrelation zwischen der Donorzahl des Solvents und der Quecksilberkopplungskonstante konnte jedoch nicht aufgefunden werden. Die Quecksilber-HFS-Aufspaltungen der vermessenen Systeme zeigen deutlich positive Temperaturgradienten, während die g-Faktoren eine negative Temperaturabhängigkeit zeigen (Abb. 19). Dieses Ergebnis wird auch bei den Ionenpaaren aus Diorganylthalliumkation/o-Benzosemichinonanion [6] und bei Alkalikation/Fluorenonketylanion [23] gefunden. Aufgrund der ausgeprägten Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeiten der beiden ESR-Parameter erscheint es naheliegend, die Reaktionsprodukte aus Brenzcatechinen bzw. o-Benzochinonen und Organylquecksilberhydroxiden als Ionenpaare aus paramagnetischen Semichinonanionen und diamagnetischen metallorganischen Kationen aufzufassen.

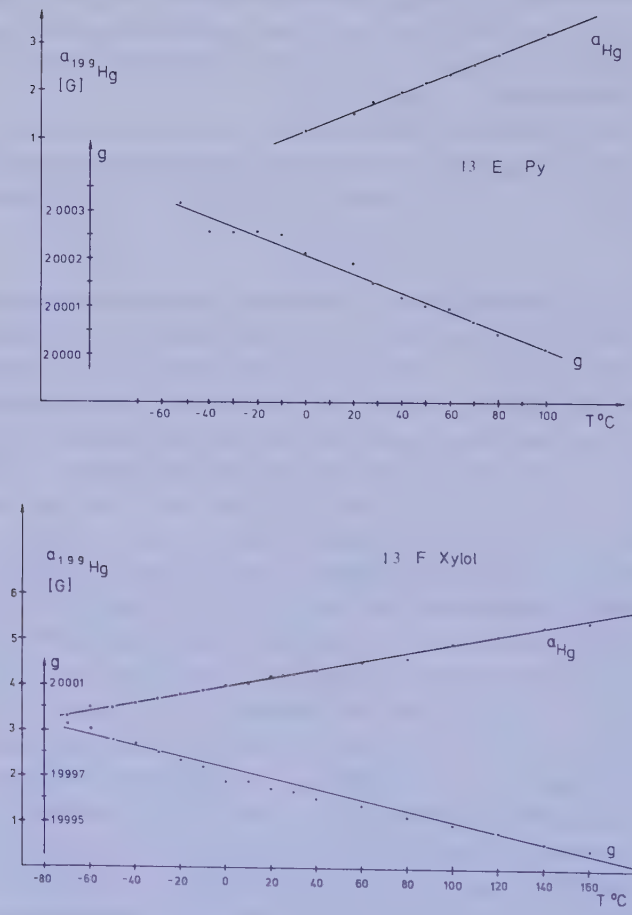


Abbildung 19: Temperaturabhängigkeit der Quecksilberkopplung und des g-Faktors bei den Systemen 13 E Pyridin und 13 F Xylol.

Werden die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Quecksilberkopplungen gegen die dazugehörigen g-Faktoren aufgetragen (Abb. 20), so ergibt sich näherungsweise eine lineare Beziehung. Es ist daher naheliegend, daß dem linearen Zusammenhang dieser beiden ESR-Parameter ein identischer Mechanismus zugrunde liegt. Wird dann diese Gerade auf g-Faktoren, die der Metallkopplung $a^{199}_{Hg} = 0$ entsprechen, extrapoliert, so werden Werte zwischen 2.00032 und 2.00087 gefunden.* Diese Beträge liegen weit unterhalb der g-Faktoren, die für "freie" Semichinone in Alkylaminen beobachtet werden [6] ($\underline{\underline{A}}$ in n-Propylamin g = 2.00475, $\underline{\underline{A}}$ in tert.Butylamin g = 2.00476), sodaß bei den hier untersuchten paramagnetischen Organylquecksilber-Semichinon-Komplexen das Vorliegen von Kontaktionenpaaren plausibel erscheint.

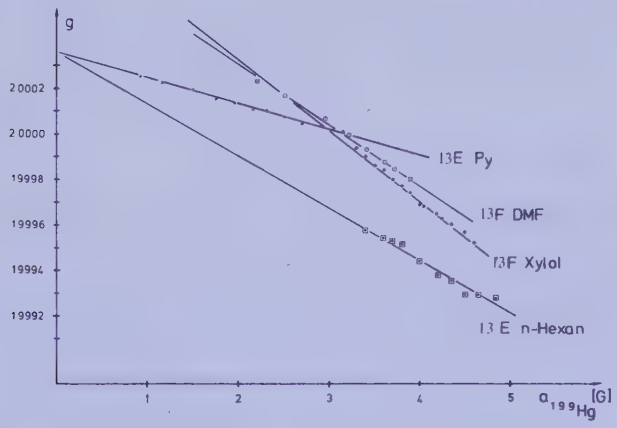


Abbildung 20: Korrelation zwischen g-Faktor und Quecksilberkopplung für einige Ionenpaare.

* Daten siehe S. 80

Außerdem können die gegen $a_{^{199}Hg} = 0$ korrelierten g-Faktoren damit erklärt werden, daß sich die Mechanismen, die zum Auftreten einer Quecksilberkopplung beitragen, gegenseitig aufheben. Bemerkenswert ist dabei der extrem kleine g-Faktor, wie er bei entsprechender Thallium- [6], Zinn- [7], Zink- [49] und Cadmium-Semichinon-Komplexen [49] nicht gefunden wird. Auf den g-Faktor wird dann im Kapitel IV.3. näher eingegangen.
Die Quecksilberkopplung wird auch merklich durch die Natur des Metallsubstituenten beeinflußt. Ionenpaare mit einem Methylquecksilberkation zeigen stets größere Kopplungsbeträge als Ionenpaare mit Phenylquecksilberkationen. Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante von der Organylgruppe des Quecksilberkations kann auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden. Bei den hier untersuchten Ionenpaaren erscheint es naheliegend, daß die kleine Methylgruppe gegenüber der sterisch anspruchsvolleren Phenylgruppe ein engeres Assoziat von Kation und Anion begünstigt. Andererseits wären auch elektronische Einflüsse zu diskutieren.

3. Diskussion der Meßergebnisse

g-Faktorerniedrigung

Bei organischen Radikalen kann im allgemeinen die Spin-Bahn-Kopplung, die zur Veränderung des g-Faktors bezüglich des g-Faktors des freien Elektrons führt, vernachlässigt werden. Das π-Elektron im p_z-Orbital eines organischen Radikals ist wegen des festgelegten Molekülgerüsts "eingekeilt", so daß keine Drehung um eine Achse stattfinden kann - der Bahnmomentbeitrag ist unterdrückt. Eine Abweichung des g-Faktors von dem des freien Elektrons $g = 2.00232$ kann durch eine Spin-Bahn-Kopplung des Elektronenspins in angeregten magnetischen Zuständen verursacht werden [30]. Der g-Faktor des "freien" o-Benzosemichinonanions nimmt daher wegen einer geringen Spin-Bahn-Kopplung der

Sauerstoffatome, deren Größe durch die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ charakterisiert ist, den Wert 2.00476 an. Der einer Spin-Bahn-Kopplung zugrunde liegende Mechanismus - Drehrichtung der Orbitale entscheidet über die Richtung des Zusatzfeldes, das auf den Spin wirkt - führt bei einer σ-π-Anregung zu einer Vergrößerung, bei einer π-σ^*-Anregung zu einer Verkleinerung des g-Faktors [30]. Um den bei der Bildung der Ionenpaare aus Organylquecksilberkation und Semichinonanion relativen Beitrag des g-shifts aus der Spin-Bahn-Kopplung des Metalls und aus dem $6p_{Hg}$-p_{π}-Bindungsmechanismus zu verstehen, haben D. Weir et al. [50] MO-Berechnungen des π-Elektronensystems dieser Metall-Semichinon-Komplexe unter Einbeziehung des Metallatoms durchgeführt. Bei dieser Hückel MO-Berechnung wird das $6p_z$-Atomorbital des Quecksilbers in die Beschreibung des π-Zustandes miteingeschlossen. Die in Lit. [50] berechneten Hg, O und C Atomkoeffizienten geben an, in welchem Maß die jeweiligen Atomorbitale am π-MO-System beteiligt sind. Für den paramagnetischen Komplex aus Organylquecksilberkation und 3,5-Ditert.butylsemichinonanion werden die Quadrate der Hg und O Atomkoeffizienten als 0.1313 und 0.4526 angegeben. Der relativ große Beitrag des Quecksilberatoms am π-System und das durch die π-σ^*-Anregung aufgetretene Bahnmoment führt zu der beobachteten enormen Verkleinerung des g-Faktors beim Organylquecksilberkation-Semichinonanion-Ionenpaar. D. Weir et al. berechneten für Triorganylzinn- und Triorganylblei-Semichinon-Ionenpaare wesentlich geringere Atomkoeffizienten für Sn und Pb als für Hg im Quecksilbersemichinon-Komplex. Dies bedeutet, daß die unbesetzten Metallorbitale keinen großen Beitrag mehr für die Spin-Bahn-Kopplung leisten. Die MO-Berechnungen und die experimentellen Werte der g-Faktoren der Organylquecksilber-Semichinon-Komplexe legen nahe, daß das Semichinonanion fest an das Organylquecksilberkation cheliert sein dürfte.

Temperatur- und Lösungsmitteleinflüsse

Es bietet sich an, den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf Quecksilberkopplung und g-Faktor analog der Diorganylthallium-Semichinon-Komplexe [6] durch ein Solvatationsmodell zu erklären. Mit tieferer Temperatur nehme die Solvatation des Ionenpaars zu. Jedoch ergibt die Extrapolation der Korrelationsgeraden von g-Faktor und Quecksilberkopplung auf g-Faktoren, die der Quecksilberkopplung $a_{^{199}Hg} = 0$ entsprechen folgende Werte:

1 E Xylol	g = 2.00087
1 F DMF	g = 2.00076
1 E Pyridin	g = 2.00032
1 E n-Hexan	g = 2.00034

Bemerkenswert dabei ist die relativ gute Übereinstimmung der extrapolierten Werte bei dem gleichen Ionenpaar. Nach diesen Untersuchungen kann die Temperaturabhängigkeit der beiden ESR-Parameter nicht mit einem Gleichgewicht zwischen solvatisierten und nicht solvatisierten Ionenpaaren interpretiert werden, da in keinem Fall g-Faktoren entsprechend den der "freien" Semichinonanionen-Radikale gefunden werden. Es ist eher naheliegend, daß in allen untersuchten Systemen über den ganzen gemessenen Temperaturbereich die Organylquecksilber-Semichinon-Komplexe als Kontaktionenpaare vorliegen und die Temperaturabhängigkeit der Hg-Kopplung und des g-Faktors durch die sich ändernde Spindichte am Hg-Atom bestimmt wird. Die Abhängigkeit der Quecksilberkopplung kann in Analogie zur Protonenkopplung [30] näherungsweise durch folgende Gleichung beschrieben werden (siehe auch S. 25):

$$a_{Hg} = \underset{I}{Q^{Hg}_{O-Hg}\,\rho_O} + \underset{II}{\rho_C\, B^{Hg}_{C-O-Hg}\,\cos^2\theta} + \underset{III}{K^{Hg}_{Hg}\,\rho_{Hg}}$$

Der Term III beinhaltet die Spindichte am Quecksilberatom, wie sie durch eine oben ausgeführte Überlappung des $6p_z$-AO des Quecksilberatoms mit dem p_π-Orbital eines Sauerstoffatoms zustande kommt. Die Änderung des g-Faktors mit der Komplexierung und der Temperatur ist ausschließlich von der Spindichte am Quecksilberatom abhängig: $\Delta g = f(\rho_{Hg})$. Die Temperaturabhängigkeit der beiden ESR-Parameter kann daher durch eine Änderung des Überlappungsintegrals der $6p_{Hg}$-p_π-Orbitale interpretiert werden. Lösungsmittelmoleküle können durch Solvatation des Organylquecksilber-Semichinon-Komplexes die Überlappung der beiden Orbitale stören. Besonders Solventien wie Pyridin [51,52,53] und sauerstoffhaltige Liganden [54] als Lösungsmittel neigen dazu, an Organylquecksilber-Verbindungen zu koordinieren. Bei diesen Lösungsmitteln werden im Vergleich zu anderen Solventien wie Toluol kleinere Metallkopplungen und größere g-Faktoren gefunden. Es ist daher naheliegend, daß Solventien großer Donorzahl die Überlappung der $6p_{Hg}$-p_π-Orbitale stärker verringern als unpolare Lösungsmittel. Mit zunehmender Temperatur verlieren die Lösungsmittelmoleküle ihre Ausrichtung am Quecksilber-Semichinon-Komplex, sodaß dann eine größere Delokalisierung des freien π-Elektrons auf das Quecksilberatom möglich ist. Dies führt dann zu einer Zunahme der Spindichte ρ_{Hg} mit der Temperatur.

4. Untersuchung von "Phantomradikalen"

Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung paramagnetischer Ionenpaare aus Organylquecksilberkation und o-Benzosemichinonanion wurden im low-field-Bereich der ESR-Spektren zusätzliche Protonen-Hyperfeinstrukturen ohne Metallkopplungen beobachtet. Der g-Faktor ist in guter Näherung identisch mit dem g-Faktor des "freien" Semichinonanion-Radikals. Zur Interpretation dieser HFS wurden als Brenzcatechin- bzw. o-Benzochinon-Komponente 3-tert.Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin und 2,6-Di-tert.-butyl-o-

benzochinon eingesetzt. Die HFS konnten nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Pyridin, Aceton, THF und DMF beobachtet werden, wobei die Signalintensität mit zunehmender Brenzcatechin- bzw. o-Benzochinon-Konzentration größer wurde. Da unter Verwendung von Quarzröhrchen keine derartigen Signale gefunden wurden und nach einer Pipetierung der Reaktionslösung in handelsübliche ESR-Röhrchen das low-field-Spektrum gemessen werden konnte, ist es naheliegend, daß "Verunreinigungen" der Meßröhrchen die Ursache für das Auftreten dieser Signale war. Werden die ESR-Röhrchen mehrmals mit Säure oder polaren organischen Lösungsmitteln ausgewaschen, so werden keine "Phantomradikale" mehr beobachtet. Analoge Spezies erhält man auch, wenn in den unbehandelten Meßröhrchen 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin mit dem entsprechenden o-Benzochinon in stark polaren organischen Lösungsmitteln komproportioniert wird, oder wenn 3,6-Di-tert.-butyl-o-benzochinon in Pyridin mit UV-Licht bestrahlt wird. Eingesetzte Substanzen, Reaktionsbedingungen und die ESR-spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengestellt.

Tabelle 12: Eingesetzte Substanzen

13	Methylquecksilberhydroxid*
14	Phenylquecksilberhydroxid *
E	3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin
E'	3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-o-benzochinon
F	3,6-Di-tert.-butyl-o-benzochinon

* Die HFS ließen sich unter Verwendung der Hg-Komponenten besonders gut beobachten. Aber auch in Abwesenheit der Quecksilberverbindungen konnten die Signale nachgewiesen werden.

Aus der Zahl der untersuchten Spezies - es werden stets 4 bzw. 6 Protonen gefunden, die mit dem Elektron in Wechselwirkung treten - werden 3 Typen von o-Benzosemichinonanionen-Radikale beobachtet, die wie folgt beschrieben werden:

a Unsymmetrische paramagnetische Dimere, die 3 bzw. 4 unterschiedliche Protonenkopplungen zeigen. Diese Spezies werden bei E und F gefunden (Abb. 21 und 22).

b Das Quintett mit einer Protonen-HFS-Kopplung a_H = 1.8 G wird einem symmetrischen Dimeren zugeordnet (Abb. 23).

c Das Septett mit der Protonen-HFS-Kopplung a_H = 1.2 G stellt ein trimeres Radikal dar (Abb. 24 und 25).

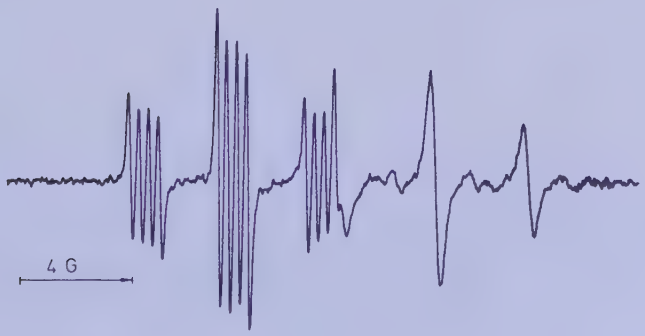


Abbildung 21: ESR-Spektrum von 3,6-Di-tert.-butyl-o-benzochinon und Methylquecksilberhydroxid in Pyridin bei Raumtemperatur.

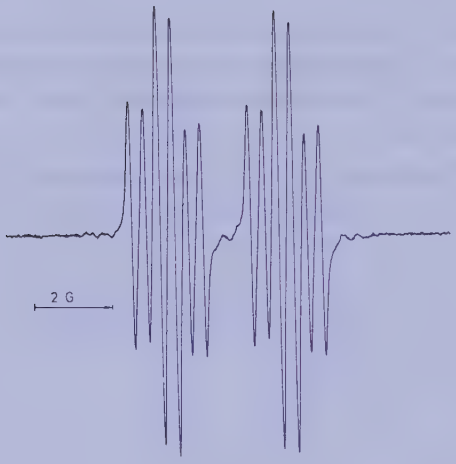


Abbildung 22: ESR-Spektrum von 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin und 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-benzochinon(1,2) in Pyridin bei Raumtemperatur.

Tabelle 13: ESR-Daten*

Eingesetzte Substanzen Reaktionsbedingungen	Lösungsmittel	a_{H_1} (G)	a_{H_2} (G)	a_{H_3} (G)	a_{H_4} (G)	Σa_H (G)	g-Faktor	Δ_H (mG)	Temp. (°C)
13 E	Pyridin	3.05	0.40	0.75(2)	-	4.95	2.00461	100	RT
13 E	MTHF	3.05	0.35	0.70(2)	-	4.80	2.00454	125	RT
EE'	Pyridin	3.05	0.40	0.75(2)	-	4.95	2.00461	150	RT
14 F	Pyridin	3.20(2)	0.35	0.70	-	7.45	2.00460	150	RT
13 F mehr Chinon	Pyridin	1.80(4)	-	-	-	7.20	2.00414	100	RT
F hν	Pyridin	1.80(4)	-	-	-	7.20	2.00414	100	RT
13 F sehr viel Chinon	Pyridin	1.20(6)	-	-	-	7.20	2.00441	100	RT
F sehr viel Chinon hν	Pyridin	1.20(6)	-	-	-	7.20	2.00441	100	RT

* Die Protonenkopplungen zeigten keine beobachtbare Temperaturabhängigkeit.

Die Radikale b und c bilden sich nur in sehr großer o-Benzochinon-Konzentration. Die ESR-Spektren zeigen meistens ein Gemisch von Quintett und Septett (Abb. 25) und nur durch geeignete Variation der Probenvorbereitung können reine Spezies aufgenommen werden. Bemerkenswert ist, daß die Summe der Protonenkopplungen bei den Typen b und c gleich ist. Dies kann als völlige Delokalisierung des π-Elektrons in 2 bzw. 3 Aromaten verstanden werden. Daher ist es naheliegend, daß eine planare Anordnung der Liganden vorliegen muß. Den Typen b und c analoge Spezies unter Verwendung von 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-brenzcatechin bzw. des entsprechenden o-Benzochinons konnten nicht gefunden werden. Bezüglich des Gegenions können noch keine Aussagen gemacht werden.

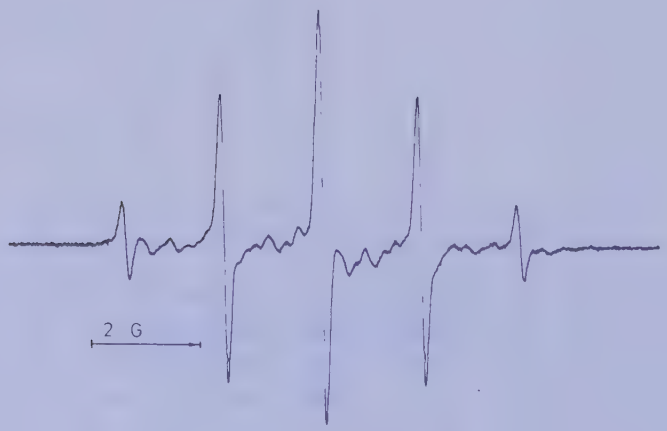


Abbildung 23: ESR-Spektrum von 3,6-Di-tert.-butyl-benzochinon(1,2) in Pyridin bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt.

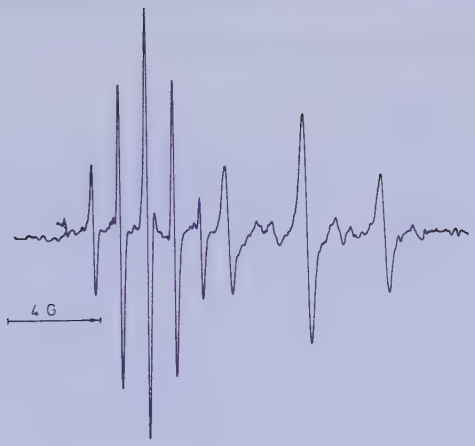


Abbildung 24: ESR-Spektrum von 3,6-Di-tert.-butyl-benzochinon(1,2) und Methylquecksilberhydroxid in Pyridin bei Raumtemperatur.

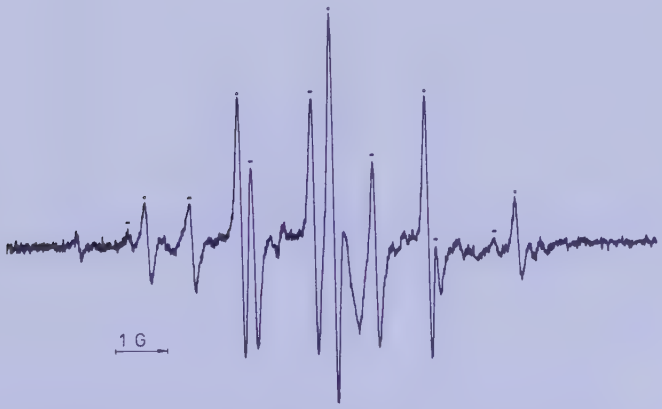


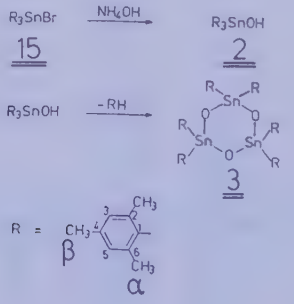
Abbildung 25: ESR-Spektrum von 3,6-Di-tert.-butyl-benzochinon(1,2) in Pyridin bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt.

V. Darstellung und Struktur von Arylzinnverbindungen

1. Mesitylzinnverbindungen

1.1. Darstellung

Durch Hydrolyse von Trimesitylzinnbromid im ammoniakalischen Medium konnte Trimesitylzinnhydroxid dargestellt werden. Diese Verbindung ist jedoch im Gegensatz zu anderen Triarylzinnhydroxiden nicht stabil. Sie spaltet beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Dimesitylzinnoxid Mesitylen ab, das gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Dimesitylzinnoxid zeigt einen scharfen Schmelzpunkt und ist in organischen Solventien gut löslich. Verbindungen dieses Typs werden in der Literatur [55] als amorphe oder mikrokristalline polymere farblose Pulver beschrieben, die sich meist ohne zu schmelzen beim Erhitzen zersetzen. Spektroskopische Untersuchungen und die Röntgenstrukturanalyse von Dimesitylzinnoxid rechtfertigen den nachfolgend abgebildeten Reaktionsablauf.



1.2. Spektroskopische Untersuchungen

Das FD-Massenspektrum von Trimesitylzinnhydroxid zeigt nur bei m/e-Werten, die im Bereich des Molekulargewichts MG = 494 liegen, Isotopenmultipletts, die sich leicht analysieren lassen. Demgegenüber werden beim Dimesitylzinnoxid nur durch Elektronenstoßionisation verwertbare Spektren erhalten. Diese zeigen um m/e = 1120 ein kompliziertes Peak-System (Abbildung 26), das durch die zahlreichen Zinnisotope und das ^{13}C-Isotop verursacht wird. Die experimentell gefundenen Intensitäten werden unter Verwendung der im natürlichen Gemisch vorhandenen Isotopenkonzentrationen und der Summenformel des trimeren Dimesitylzinnoxids in sehr guter Übereinstimmung simuliert (Tab. 14).

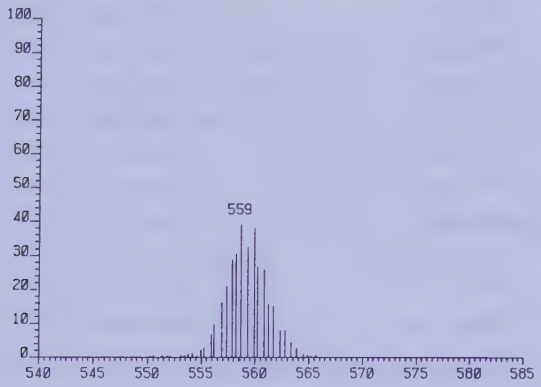


Abbildung 26: Elektronenstoßmassenspektrum vom trimeren Dimesitylzinnoxid (3) im Bereich des Molekülpeaks. Die m/e-Skala ist mit 2 zu multiplizieren.

Diesen Daten entsprechend ist es naheliegend, daß das Dimesitylzinnoxid als trimeres Molekül vorliegt. Bei kleineren m/e-Werten werden verschiedene Fragmente dieses Moleküls gefunden (Tabelle 15).

Tabelle 14: Elektronenstoßmassenspektrum vom trimeren Dimesitylzinnoxid (3) im Bereich der Molekülpeaks.

m/e	Relative Intensität [%] (exp.)	Relative Intensität [%] (ber.)
1112	17,27	15,93
1113	24,54	21,01
1114	41,45	40,24
1115	53,64	47,98
1116	73,09	74,02
1117	77,82	76,02
1118	100	100
1119	83,64	86,40
1120	97,27	94,82
1121	68,18	69,11
1122	66,36	69,38
1123	40	43,76
1124	39,09	38,62
1125	20	23,02
1126	20	20,69

Tabelle 15: Elektronenstoßmassenspektrum vom trimeren Dimesitylzinnoxid (3)

Fragment	m/e	Relative Intensität [%] (exp.)
$[M - Mes]^+$	998	100
$[M - Mes_2]^+$	878	46
$[M - Mes_3]^+$	761	32
$[M - OSnMes_3]^+$	627	7

Diese Fragmentierungen im ES-Massenspektrum zeigen, daß vorwiegend die Mesitylsubstituenten abgespalten werden, bevor der offensichtlich recht stabile Zinn-Sauerstoff-Heterocyclus gespalten wird.

Von den hier untersuchten Verbindungen wurden in $CDCl_3$ protonenrauschentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen. Zu Vergleichszwecken wird das gemessene ^{13}C-NMR-Spektrum von dem nach Literaturangaben [56] dargestellten Trimesitylzinnbromid in der Tabelle 16 mit aufgeführt. Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionen wurde durch Vergleich mit Literaturwerten [57] und durch Auswertung der ^{13}C-^{119}Sn- bzw. ^{13}C-^{117}Sn-Kopplungen durchgeführt. Diese Bezifferung entspricht der des oben angegebenen Formelschemas.

Tabelle 16: ^{13}C-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen. (Chemische Verschiebung in ppm, bezogen auf TMS; ^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen in Hz.)

Verbindung		C_1	$C_{2,6}$	$C_{3,5}$	C_4	C_α	C_β
R_3SnBr	15	141.12	144.07	129.06	139.41	25.62	21.01
	J_{C-Sn}	-	45.7	53.7	11.4	41.2	-
R_3SnOH	2	141.5	144.1	128.5	139.0	24.7	21.0
	J_{C-Sn}	615	42	52	12	36	-
$(R_2Sn=O)$	3	140.7	144.1	127.7	138.5	23.8	21.0
	J_{C-Sn}	779	49	68	13	38	-

1.3. Röntgenstrukturanalyse von Dimesitylzinnoxid [58]*

Zur Kristalluntersuchung wurde die Verbindung aus Ethanol umkristallisiert. Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten monokline Beugungssymmetrie und systematische Auslöschungen entsprechend der Raumgruppe P $2_1/n$. Mit einem Kristall der ungefähren Dimensionen 0.25 x 0.30 x 0.70 mm³ wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer ENRAF-NONIUS-CAD 4 genaue Zellkonstanten bestimmt durch Zentrieren von 25 starken Reflexen und anschließender Ausgleichsrechnung mit den ermittelten Einstellwinkeln:

a = 25.38 (1) Å;
b = 12.525 (5) Å;
c = 32.91 (1) Å;
β = 91.37 (3)°;
V = 1045.8 Å³.

P $2_1/n$, Z = 8;
$M_{ber.}$ = 1119.14 $C_{54}H_{66}O_3Sn_3$;
$d_{ber.}$ = 1.42 g cm^{-1};
λ = 1.34 mm^{-1} (Mo-K_α).

* Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Prof.Dr. W. Winter und Herrn N. Pauls am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. An dieser Stelle sei diesen Herren sehr herzlich gedankt.

Die Lagen der 6 Sn-Atome (das entspricht 2 Moleküleinheiten in der asymmetrischen Einheit) konnten mit direkten Methoden ermittelt werden (SHELX). Mit den üblichen Verfeinerungs- und Differenzfourier-Synthesen konnte das Strukturmodell schrittweise vervollständigt werden. Näheres siehe Lit. 58.
Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengestellt.Die Torsionswinkel sind in der Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 17: Bindungsabstände (Å) in den Zinn-Sauerstoff-Heterocyclen (geschätzte Standardabweichungen: 0.01 Å)

Sn1-O1	1.96	Sn1'-O1'	1.97
Sn1-O3	1.98	Sn1'-O3'	1.96
Sn1-C1	2.17	Sn1'-C1'	2.17
Sn1-C10	2,17	Sn1'-C10'	2.15
Sn2-O1	1.99	Sn2'-O1'	1.98
Sn2-O2	1.96	Sn2'-O2'	1.97
Sn2-C19	2.17	Sn2'-C19'	2.16
Sn2-C28	2.13	Sn2'-C28'	2.15
Sn3-O2	1.96	Sn3'-O2'	1.96
Sn3-O3	1.99	Sn3'-O3'	1.97
Sn3-C37	2.16	Sn3'-C37'	2.17
Sn3-C46	2.16	Sn3'-C46'	2.13

Tabelle 18: Bindungswinkel (°) in den Zinn-Sauerstoff-Heterocyclen (geschätzte Standardabweichungen: 0.5°)

O3 -Sn1-O1	100.2	O3' -Sn1'-O1'	101.0
O1 -Sn1-C1	111.9	O1' -Sn1'-C1'	107.6
O3 -Sn1-C1	106.0	O3' -Sn1'-C1'	114.9
O1- Sn1-C10	109.4	O1' -Sn1'-C10'	112.3
O3 -Sn1-C10	113.0	O3' -Sn1'-C10'	107.5
C1 -Sn1-C10	115.4	C1' -Sn1'-C10'	113.0
O2 -Sn2-O1	102.1	O2' -Sn2'-O1'	98.4
C19-Sn2-O1	106.0	C19'-Sn2'-O1'	109.1
C19-Sn2-O2	111.6	C19'-Sn2'-O2'	113.6
C28-Sn2-O1	110.2	C28'-Sn2'-O1'	113.6
C28-Sn2-O2	107.9	C28'-Sn2'-O2'	107.2
C28-Sn2-C19	117.9	C28'-Sn2'-C19'	114.0
O3 -Sn3-O2	104.0	O3' -Sn3'-O2'	102.4
C37-Sn3-O2	111.0	C37'-Sn3'-O2'	106.1
C37-Sn3-O3	108.5	C37'-Sn3'-O3'	113.1
C46-Sn3-O2	113.0	C46'-Sn3'-O2'	110.1
C46-Sn3-O3	106.1	C46'-Sn3'-O3'	109.5
C46-Sn3-C37	113.5	C46'-Sn3'-C37'	114.8
Sn1 -O1-Sn2	122.0	Sn1'-O1'-Sn2'	120.0
Sn2 -O2-Sn3	120.8	Sn2'-O2'-Sn3'	121.7
Sn1 -O3-Sn3	119.9	Sn1'-O3'-Sn3'	120.5

Tabelle 19: Torsionswinkel in den Zinn-Sauerstoff-Sechsringen (°)

O1-Sn1-O3-Sn3	35.9	Sn1'-O1'-Sn2'-O2'	— 43.7
Sn1-O3-Sn3-O2	— 64.6	O3'-Sn1'-O1'-Sn2'	70.0
O3-Sn3-O2-Sn2	24.0	Sn3'-O3'-Sn1'-O1'	— 22.6
Sn3-O2-Sn2-O1	28.9	O2'-Sn3'-O3'-Sn1'	— 31.6
O2-Sn2-O1-Sn1	— 66.1	Sn2'-O2'-Sn3'-O3'	65.8
Sn2-O1-Sn1-O3	33.8	O1'-Sn2'-O2'-Sn3'	— 29.5

Abbildung 27 zeigt in stereoskopischer Darstellung die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle.

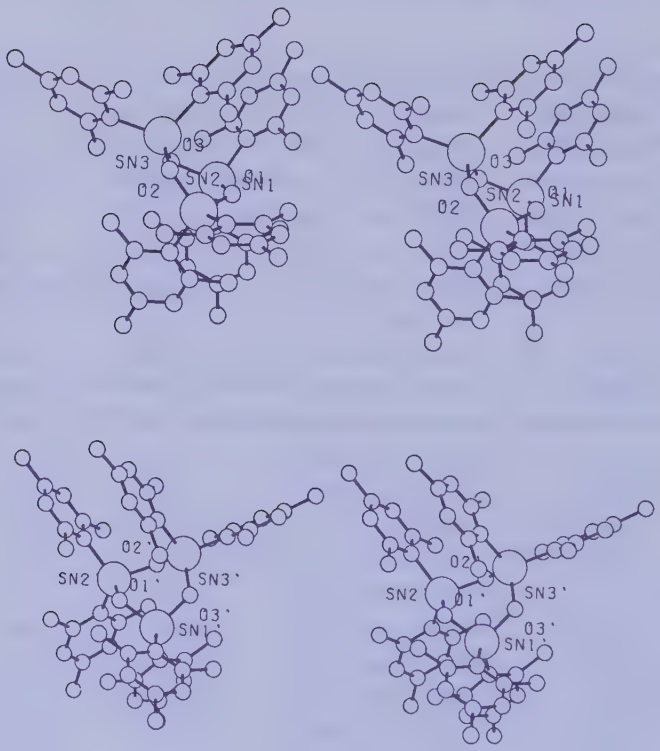


Abbildung 27: Stereoskopische Ansicht der beiden unabhängigen Einzelmoleküle von 3.

1.3.1. Diskussion der Molekülstruktur

Der Zinn-Sauerstoff-Sechsring im Dimesitylzinnoxid liegt im Gegensatz zu dem kürzlich erstmals bekannt gewordenen trimeren Di-tert.-butylzinnoxid [59], mit einem planaren Sn-O-Sechsring, in einer Twist-Konformation vor. Daran zeigt sich schon die offensichtliche Flexibilität der Trioxa-tristanna-cyclohexane. Beim Dimesitylzinnoxid findet man zudem noch 2 unabhängige Moleküle mit unterschiedlicher Twist-Konformation in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Werden in der stereoskopischen Ansicht (Abb. 27) die Konformationen beider unabhängiger Einzelmoleküle zueinander betrachtet, dann könnte man eine enantiomere Beziehung zwischen beiden Sechsringen vermuten. Die Absolutbeträge vergleichbarer Torsionswinkel in beiden Molekülen differieren allerdings zwischen 0.3 und 7.8° (Mittelwert: 3.7°).
An den Konformationen beider Moleküle wird deutlich, welchen Einfluß die offensichtlich energetisch günstigere Packung mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit auf die Konformation der Sechsringe ausübt.

Für die Zinn-Sauerstoff-Sechsringe können 6 mögliche Konformationen mit mindestens einer Spiegelebene oder einer zweizähligen Achse diskutiert werden [60]. Davon hat die Twist-Form bei beiden Molekülen die niedrigsten Asymmetrie-Parameter:
ΔC_2 beträgt 6.3° für Molekül a (Sn, O) und 12.2° für Molekül b (Sn', O'), wobei die beiden zweizähligen Achsen pro Molekül jeweils durch die Mitte der Bindungen Sn 2-O 1 / Sn 3-O 3 bzw. Sn 1'-O 1' / Sn 3' -O 2' und jeweils durch die Atome Sn 1, O 2 bzw. Sn 2', O 2' verlaufen.

Die mittleren Sn-O- und Sn-C- Bindungsabstände im Dimesitylzinn-Sauerstoff-Sechsring sind denen der Di-tert.-butyl-Verbindung vergleichbar.

Sn-O	1.971 (12)	und	Sn-C	2.156 (15) Å	(Dimesitylzinnoxid)
Sn-O	1.96	und	Sn-C	2.19 Å	(Di-tert.-butylzinnoxid)

Die leichte Verkürzung der Sn-C-Abstände in Dimesitylzinnoxid muß wahrscheinlich auf die sp^2-Hybridisierung der beteiligten C-Atome zurückgeführt werden. Die endocyclischen O-Sn-O- und die Sn-O-Sn-Winkel sind im planaren Sechsring der Di-tert.-butyl-Verbindung gegenüber der Twist-Konformation der Dimesitylzinn-Verbindung aufgeweitet.

O-Sn-O	Sn-O-Sn	
106.9°	133.1°	Di-tert.-butylzinnoxid
101.4 (1.9)°	120.8 (9)°	Dimesitylzinnoxid

Die sterisch anspruchsvollen tert.-Butyl- bzw. Mesityl-Substituenten verhindern durch ihre Abschirmung der Zinn-Sauerstoff-Sechsringe die sonst übliche Ausbildung einer Polymerstruktur bei Diorganozinnoxiden [55]. Der kürzeste intermolekulare Sn····O-Abstand in Dimesitylzinnoxid ist mit 7.55 Å noch erheblich größer als in der Di-tert.-butyl-Verbindung mit 6.44 Å. Damit zeigen die Mesitylsubstituenten noch einen größeren sterischen Abschirmeffekt.

2. o-Trifluormethylphenylzinn-Verbindungen

2.1. Darstellung

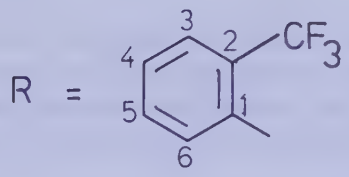
Durch Umsetzung von o-Trifluormethylphenylmagnesiumbromid mit Zinntetrachlorid entstehen Bis(o-trifluormethylphenyl)-zinndichlorid und Tris(o-trifluormethylphenyl)zinnchlorid. Aus diesen beiden Arylzinnchloriden entstehen im alkalischen Milieu Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid und Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid. Das Diarylzinnoxid zeigt ebenso wie das Stannoxan einen scharfen Schmelzpunkt, ist jedoch in organischen Solventien zu gering lös-lich, so daß kein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Der nachstehend aufgeführte Reaktionsablauf wird durch die erhaltenen spektroskopischen Daten und die Röntgenstrukturanalyse von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid gesichert.

$$5\ R\text{-}Mg\text{-}Br + 2\ SnCl_4 \longrightarrow R_2SnCl_2 + R_3SnCl + 5\ MgBrCl$$

$$3\ R_2SnCl_2 \xrightarrow{NaOH} (R_2SnO)_3 \quad (\underline{16})$$

$$2\ R_3SnCl \xrightarrow{NaOH} R_3Sn\text{-}O\text{-}SnR_3 \quad (\underline{5})$$



Die Arylzinnchloride konnten nur deduktiv, durch Charakterisierung der durch Reaktion in wässriger Natriumhydroxid-Lösung entstandenen Arylzinnoxiden, als existent angenommen werden.

2.2. Spektroskopische Untersuchungen

Das FD-Massenspektrum von Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)-zinn]-oxid zeigt Isotopenmultipletts im Bereich des Molekulargewichts. Eine Simulation der Isotopenverteilung bestätigt den experimentell gefundenen Molekülpeak. Demgegenüber werden im FD-Massenspektrum von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid Signale gefunden, die keinem eindeutigen Molekulargewicht zugeordnet werden konnten (Tab. 20).

Tabelle 20: Felddesorptionsmassenspektren von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid (16)

Fragment	m/e	Relative Intensität [%] (exp.)	berechnete m/e-Werte
$[R_7Sn_4O_4]^+$	1555	100	1555
$[R_5Sn_3O_3]^+$	1128	43	1129

Diese experimentellen Daten legen nahe, daß hier ein tetrameres Diarylzinnoxid vorliegen könnte. Da jedoch die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines trimeren Diarylzinnoxids beweist, müssen verschiedene Aggregate nebeneinander vorgelegen haben.

Das protonenrauschentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von Bis[tris-(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid wurde in $CDCl_3$ aufgenommen. Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionen wurde durch Auswertung der ^{13}C-^{119}Sn- bzw. ^{13}C-^{117}Sn-Kopplungen und der ^{13}C-^{19}F-Kopplung durchgeführt. Da die Absorptionssignale ziemlich eng zusammenliegen, sind einige Zinn-Satelliten von ^{13}C-Signalen überlagert (Tab. 21).

Tabelle 21: ^{13}C-NMR-Daten der dargestellten Verbindung 5 in $CDCl_3$. (Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS; ^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen und ^{13}C-^{19}F-Kopplung in Hz.)

Verbindung		C1	C2	C3*	C4	C5*	C6	Cα
R_3Sn-O-SnR_3		131,6	126,5	130,9	129,5	130,2	137,5	124,6
	J_{C-Sn}		46		11		31	
	J_C-F							274

* C3 und C 5 können nicht sicher zugeordnet werden

2.3. Röntgenstrukturanalyse von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid *

Zur Kristallstrukturuntersuchung wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol farblose Einkristalle gewonnen.

Kristalldaten

Abmessungen:	ca. 0.1x0.2x0.3 mm³
Kristallklasse:	monoklin
Raumgruppe:	C 2/c
Gitterkonstanten:	a = 21.49 (2) Å
	b = 13.601 (6) Å
	c = 15.24 (1) Å
	β = 101.51 (7)°
Zellvolumen:	V = 4365.6 Å³
Z = 4	
Summenformel:	$C_{42}H_{24}F_{18}O_3Sn_3$
Molmasse:	1274.70
Berechnete Dichte:	1.94 g/cm³

Intensitätsmessung (automatisches Vierkreisdiffraktometer ENRAF-NONIUS-CAD 4, Graphitmonochromator)

Strahlung:	Mo-K_α (λ = 0.7107 Å)
Θ-Bereich:	3 - 26°
symmetrieunabhängige Reflexe:	3133
mit $F_o \geq 2\,\sigma\,(F_o)$:	2342
Absorptionskoeff. μ =	16.6 cm^{-1}
Vorläufiger R-Wert =	0.159
R_G =	0.213 (Einheitsgewichte)

---

* Die Strukturanalyse wurde von Herrn Dr. T. Butters am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Das Phasenproblem wurde mit der Schweratommethode (Patterson) gelöst. Mit den üblichen Differenz-Fourier- und Verfeinerungstechniken wurde das Strukturmodell vervollständigt, wobei die Phenylringe als regelmäßige Sechsecke behandelt wurden. Die Verbindung kristallisiert so, daß Sn 1 und O 2 auf der zweizähligen Achse zu liegen kommen und daß somit nur das halbe Molekül bestimmt werden muß. Der gemessene Datensatz lieferte zwar alle Atome, läßt jedoch keine Diskussion der exakten Strukturdaten und Molekülparameter zu (R-Wert = 15.9 %).

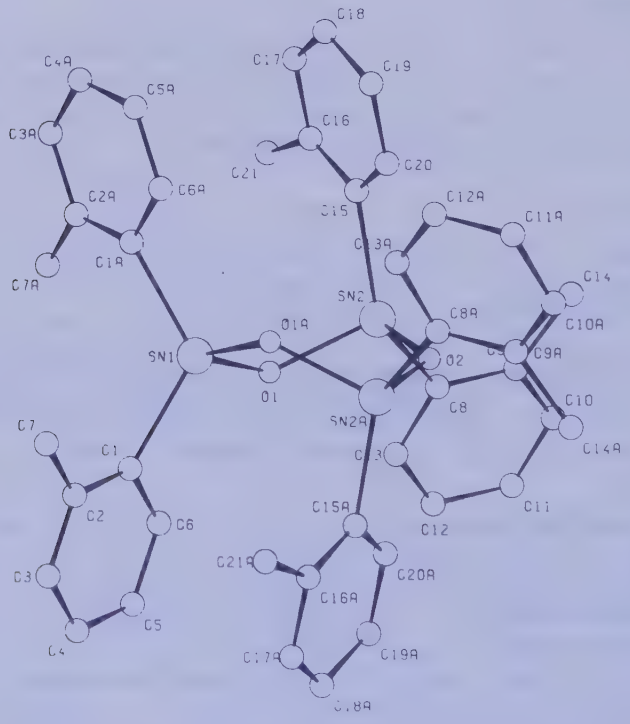


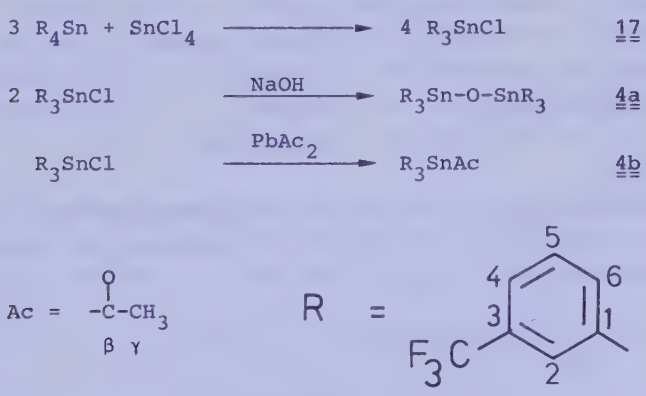
Abbildung 28: Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von 16 .

Wie aus Abbildung 28 zu sehen ist, liegt der Zinn-Sauerstoff-Sechsring ähnlich wie bei Dimesitylzinnoxid in einer Twist-Konformation vor.

3. m-Trifluormethylphenylzinn-Verbindungen

3.1. Darstellung

Nach einer von K.A. Kocheshkov [61] bearbeiteten Komproportionierungsreaktion von Tetraorganylzinn-Verbindungen mit Zinntetrachlorid konnte aus dem Tetrakis(m-trifluormethylphenyl)zinn das Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid dargestellt werden. Aus dieser Verbindung entsteht durch Hydrolyse im alkalischen Medium Bis[tris(m-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid. Wird das Triarylzinnchlorid in Eisessig mit Bleidiacetat behandelt, so bildet sich Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnacetat. Der nachstehend skizzierte Reaktionsablauf wird durch die erhaltenen spektroskopischen Daten bestätigt.



3.2. Spektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren der dargestellten Verbindungen zeigen Isotopenmultipletts, die im Bereich des Molekulargewichts liegen.

Tabelle 22: Massenspektren der dargestellten Verbindungen

Verbindung		m/e	Mol-Masse ber.
R_3SnCl	17	590 (ES-MS)	590
R_3SnAc	4b	614 (FD-MS)	614
$R_3Sn\text{-}O\text{-}SnR_3$	4a	1123 (FD-MS)	1124

Die Daten der protonenrauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren, der in $CDCl_3$ untersuchten Verbindungen, sind in Tab. 23 aufgelistet. Zu Vergleichszwecken werden die Daten des gemessenen ^{13}C-NMR-Spektrums von nach Literaturangaben [62,63] dargestellten Tetrakis(m-trifluormethylphenyl)zinn mit aufgeführt. Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionen wurde durch Auswertung der ^{13}C-^{119}Sn- bzw. ^{13}C-^{117}Sn-Kopplungen und der ^{13}C-^{19}F-Kopplungen durchgeführt.

Im ^1H-NMR-Spektrum von Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnacetat in $CDCl_3$ werden folgende Protonensignale mit einem Intensitätsverhältnis $C\underline{H}_3$ / $C\underline{H}$ ar wie 3/12 gefunden:

$\delta_{C\underline{H}_3}$ = 2.2 ppm Sing.

$\delta_{C\underline{H}\ ar}$ = 7.5 - 7.9 ppm Multipl.

Tabelle 23: ^{13}C-Daten der dargestellten Verbindungen in $CDCl_3$.
(Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS;
^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen und ^{13}C-^{19}F-Kopplungen in Hz.)

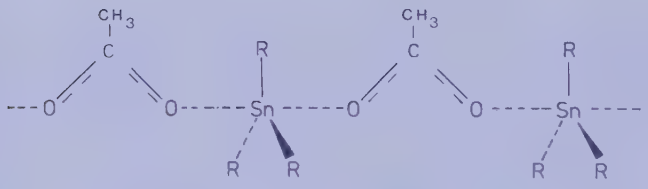
Verbindung			C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_α	C_β	C_γ
R_4Sn	18		137.0	133.2	131.6	126.9	129.5	140.3	124.1		
		J_{C-Sn}	544	44			52	37			
		J_{C-F}		3.7	32	3.7			273		
R_3SnCl	17		137.1	132.3	131.4	127.8	129.7	139.2	123.8		
		J_{C-Sn}		33			62	48			
		J_{C-F}		3.4	32	3.4			272		
R_3SnAc	4b		138.7	133.0	131.4	127.4	129.4	140.0	124.0	179.9	19.9
		J_{C-Sn}		51			62	48			
		J_{C-F}		3.4	33	3.4			273		
$R_3Sn-O-SnR_3$	4a		138.0	132.2	130.5	127.2	129.3	139.2	123.8		
		J_{C-Sn}		59			62	43			
		J_{C-F}		3.4		3.4			271		

Das IR-Spektrum von $\underline{\underline{4b}}$ in KBr zeigt erstaunlich niedere C-O-Valenzschwingungen:

ν_{as} (OCO) 1530 cm^{-1}

ν_{s} (OCO) 1430 cm^{-1}

In Analogie zu IR-Untersuchungen von Arylzinncarboxylaten[64] und Alkylzinncarboxylaten [65] kann aus der Lage dieser Valenzschwingungen geschlossen werden, daß das Zinnatom pentakoordiniert vorliegt und etwa folgende Struktur zeigt:



4. o- und p-Anisylzinn-Verbindungen

4.1. Darstellung

Folgende Anisylzinnverbindungen wurden analog der in 3.1. beschriebenen Darstellungsweise synthetisiert:

Tri(o-anisyl)zinnchlorid	19
Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid	6
Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid	7

Tri(p-anisyl)zinnchlorid wurde ohne zu isolieren und charakterisieren in alkalischem Medium zu Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid umgesetzt.

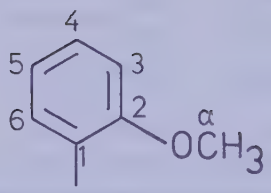
4.2. Spektroskopische Untersuchungen

In den Massenspektren werden im Bereich des Molekulargewichts die üblichen Isotopenmultipletts gefunden, deren Signale mit den simulierten Werten vollkommen übereinstimmen (Tabelle 24).

Tabelle 24: Massenspektren der dargestellten Verbindungen

Verbindung		m/e	Mol.-Masse ber.
$(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3SnCl$	19	476 (ES-MS)	476
$[(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$	6	898 (FD-MS)	898
$[(p\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$	7	898 (FD-MS)	898

Die protonenrauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden in $CDCl_3$ aufgenommen (Tab. 25). Die Zuordnung der verschiedenen Absorptionen konnte durch Auswertung der ^{13}C-^{119}Sn- bzw. ^{13}C-^{117}Sn-Kopplungen durchgeführt werden. Zu Vergleichszwecken werden die ^{13}C-NMR-Daten der nach Literatur [66] dargestellten Tetra-o-anisylzinn-Verbindung in der Tabelle 25 aufgeführt. Die Bezifferung entspricht folgendem Formelschema:



Im ^{13}C-NMR-Spektren von Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid werden die Absorptionen zweier Spezies nebeneinander beobachtet. Da das Anisylzinnoxid jedoch massenspektroskopisch und durch Elementaranalyse eindeutig als Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid charakterisiert werden konnte und sowohl die chemical shifts der ^{13}C-Signale als auch die ^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen weitgehend ähnlich sind, kann angenommen werden, daß zwei unterschiedliche Konfigurationen nebeneinander vorliegen. Denkbar wäre dabei folgendes Gleichgewicht:

Die Untersuchungsergebnisse gestatten jedoch keine weitergehenden Aussagen.

Im Vergleich zum Tetra-o-anisylzinn wird bei den anderen Anisylzinn-Verbindungen eine Zunahme der ^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen beobachtet, die auf einen größeren s-Anteil der entsprechenden Bindungen zurückzuführen ist.

Tabelle 25: ^{13}C-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen in $CDCl_3$. (Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf TMS; ^{13}C-^{119}Sn-Kopplungen in Hz.)

Verbindung			C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_α
20	$(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_4Sn$		130.3	163.6	109.6	129.6	121.0	137.9	55.1
		J_{C-Sn}	576		27		55	31	
19	$(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3SnCl$		129.2	162.9	110.1	131.4	121.8	136.6	55.5
		J_{C-Sn}	655	30	35		68	33	
6	$[(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$	(1)	132.4	163.2	109.1	129.8	120.7	137.2	54.8
		J_{C-Sn}	680	65	33		61	34	
	$[(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3Sn)_2O$	(2)	129.7	163.2	109.8	130.9	121.5	136.8	55.4
		J_{C-Sn}		65	33		63	34	
7	$[(p\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$		131.7	137.6	114.3	160.6	114.3	137.6	
		J_{C-Sn}		50	64		64	50	

VI. Zusammenfassung

Bis(triarylzinn)-oxide bzw. Triarylzinncarboxylate reagieren mit Brenzcatechinen in Gegenwart von Luftsauerstoff oder durch Zugabe von Silberoxid zu paramagnetischen Zwischenprodukten. Die Reaktion wurde mit 7 unterschiedlichen Liganden und mit 7 verschiedenen metallorganischen Komponenten in zahlreichen Lösungsmitteln durchgeführt.
Werden Fluor-substituierte Triarylzinnverbindungen als Reaktionskomponenten eingesetzt, so sind ortho-ständige Fluorkerne bzw. ortho-ständige Trifluormethylgruppen an der beobachteten HFS beteiligt. ENDOR-Untersuchungen bestätigen die Fluorkopplungen. Durch Simulation der ESR-Spektren wurde sichergestellt, daß bei diesen Systemen ein Triorganylzinn-Kation von einem o-Benzosemichinonanion-Radikal cheliert wird. Weiter konnte festgestellt werden, daß sowohl unter Verwendung von Triarylzinncarboxylaten als auch Bis(triarylzinn)-oxiden identische ESR-Parameter gemessen wurden.

Da bei paramagnetischen Zinnkomplexen unter Verwendung von E eine temperaturabhängige Protonenkopplung beobachtet wurde, erschien es naheliegend, ein Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen Isomeren anzunehmen, deren Strukturen partiellen Aroxyl-Charakter haben sollen. Die positive Temperaturabhängigkeit der Zinnkopplung, die bei zahlreichen Zinnkomplexen beobachtet wird, kann nicht interpretiert werden. In Solventien großer Donorstärke werden negative Temperaturgradienten für die Metallkopplung gefunden. Diese Meßergebnisse sind unter der Annahme eines schnellen Gleichgewichts zwischen penta- und hexakoordinierten Zinnkomplexen zu verstehen.

Die paramagnetischen Zwischenprodukte reagieren zu diamagnetischen Heterocyclen weiter. Aufgrund von Elementaranalysen, Massenspektren und ^{1}H-NMR-Untersuchungen werden ihnen

die Strukturen von o-Phenylendioxistannanen zugeordnet. Eine Röntgenstrukturanalyse von 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-phenylendioxi-bis(o-trifluormethylphenyl)-(methanol)-Zinn(IV) bewies eine monomere Struktur mit pentakoordiniertem Zinnatom. Ein axialer Ligandenplatz ist von einem Methanolmolekül besetzt. Es liegt eine etwas verzerrte trigonale Bipyramide vor.

Äquimolare Mengen von Organylquecksilberhydroxiden und Brenzcatechinen reagieren in Gegenwart von Luftsauerstoff zu paramagnetischen Quecksilber-Semichinon-Komplexen, die ESR-spektroskopisch untersucht wurden. Die Reaktion wurde mit 6 unterschiedlichen Liganden und 2 verschiedenen metallorganischen Komponenten in zahlreichen Lösungsmitteln durchgeführt. Die ESR-Spektren der Lösungen zeigen sowohl Protonen-HFS als auch weitere Aufspaltungen, die der magnetischen Kopplung des freien Elektrons mit dem ^{199}Hg-Kern zugeordnet wird. Die g-Faktoren der paramagnetischen Komplexe sind bemerkenswert klein, was an der relativ großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Quecksilbers liegen muß. Die beobachteten Hg-Kopplungen und g-Faktoren sind deutlich vom Lösungsmittel und von der Meßtemperatur abhängig. Weiterhin hängt die Hg-Kopplungskonstante noch stark vom Organylrest der metallorganischen Komponente ab. Aufgrund dieser Beobachtungen werden die paramagnetischen Organylquecksilber-Semichinon-Komplexe als Kontaktionenpaare interpretiert.

Zur Spindichtebestimmung in o-Benzosemichinonen wurden ENDOR- und TRIPLE-Resonanz Untersuchungen durchgeführt. Triarylzinn- bzw. Diorganylthallium-Kationen fungierten als Gegenionen zu den Anionenradikalen. Im unsubstituierten o-Benzosemichinon wurden einheitliche Vorzeichen für alle Protonenkopplungen gefunden. Bei alkylsubstituierten o-Benzosemichinonen treten signifikante Änderungen in der Spindichteverteilung des o-Benzosemichinon-Systems auf. Im 3-Isopropyl-o-benzosemichinon wird für C 6 eine negative Spin-

dichte gefunden. Bei 4- bzw. 5-substituierten o-Benzosemichinonen werden entsprechend des Einflusses der Substituenten auf die Spindichteverteilung für C_6 kleinere positive bis negative Spindichten festgestellt. Die Zuordnung der negativen Spindichte zu Position 6 wurde bei disubstituierten Systemen eindeutig bewiesen. In den ENDOR-Spektren wurden auch die Resonanzfrequenzen der metallorganischen Kationen beobachtet. Durch TRIPLE-Resonanz Experimente konnte für die Zinnkopplung ein negatives Vorzeichen ermittelt werden.

Bei der Darstellung von Triarylzinn-Verbindungen wurden 2 interessante Diarylzinnoxide synthetisiert. Trimesitylzinnbromid reagiert in konzentrierter ammoniakalischer Lösung zu Trimesitylzinnhydroxid. Diese Verbindung eliminiert Mesitylen und bildet Dimesitylzinnoxid. Das Produkt wurde durch ^{13}C-NMR, Massenspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse untersucht. Das trimere Molekül liegt als Zinn-Sauerstoff-Sechsring mit Twist-Konformation vor. Bei der Darstellung von o-Trifluormethylphenylzinn-Verbindungen aus Trifluormethylphenylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid wurden neben Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid auch Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid nachgewiesen. Eine Röntgenstrukturanalyse letzterer Verbindung ergab, daß wieder ein Diarylzinnoxid mit einem Zinn-Sauerstoff-Sechsring in Twist-Konformation vorliegt.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

1. Aufnahme der Spektren*

Massenspektren

MAT-711 A der Firma Varian
(Direkter Einlaß, Ionisierungsenergie 70 eV)

FD-Spektren (Quellentemperatur +50° C)

IR

Perkin-Elmer IR Spektrophotometer 221

Beckmann IR Spektrophotometer 8

NMR

Bruker HFX 90

Bruker WP 80

Bruker WH 90

Bruker WM 400

ESR

Varian E 12

Temperatureinheit V 4540

Dateneinheit S 122

ENDOR

Bruker ER 810

Datensystem ER 140 der Firma Bruker

300 W Verstärker, angeschlossen an dem Gerät
Varian E-Line Century Series EPR-Spektrometer.

2. Elementaranalysen*

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Tübingen und im Mikroanalytischen Laboratorium E. Pascher, Bonn, durchgeführt.

3. GC-Untersuchung*

Die gaschromatographische Untersuchung wurde im Laboratorium von Professor Dr. Pauschmann des Instituts für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

4. Simulation der Massenspektren

Das Simulationsprogramm wurde von Professor Dr. K. Scheffler, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, zur Verfügung gestellt.

---

* Für die Aufnahme von Spektren danke ich den Herren Bartholomä und Müller (MS), Frl. Förstel (IR), Frau Clement und den Herren B. Maier und R. Brettschneider (NMR) und Herrn P. Schuler (ENDOR).
Für die Durchführung von Elementaranalysen danke ich Herrn H.J. Wurmstich. Für die Durchführung der GC-Untersuchung danke ich Herrn Professor Dr. H. Pauschmann.

II. Durchführung der Messungen

1. Durchführung der ESR Messungen

Sämtliche bei ESR und ENDOR Messungen eingesetzten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden [67,68] gereinigt und getrocknet.
Alle ESR-Untersuchungen wurden unter Reinstickstoff 99,996% durchgeführt. Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wurde der von F. Meyer und G. Ronge [69] beschriebene Reinigungsturm benutzt.
Zur Darstellung der paramagnetischen Ionenpaare wurden das Brenzcatechin und die metallorganische Komponente im ungefähren Molverhältnis 1:1 direkt im ESR-Röhrchen gelöst und mit Hilfe von Luftsauerstoff oxidiert. Bei zu kleiner Radikalkonzentration empfiehlt sich entweder etwas Silberoxid als Oxidationsmittel oder Dibenzoylperoxid als Radikalstarter zuzugeben. Auch kann durch Zugabe des entsprechenden Chinons die Radikalkonzentration wesentlich erhöht werden.
Danach wurde die Probe mit gereinigtem Stickstoff gespült und zur ESR-Untersuchung entsprechend optimiert.

Die g-Faktoren wurden durch Relativmessungen unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und des 4-tert.-Butoxi-2,6-di-tert.-butylphenoxyls (g = 2.004627 in Benzol) als Standard ermittelt.
Ihr Relativfehler liegt bei $\pm$ 0.00002.

2. Durchführung der ENDOR Messungen

Für die Durchführung von ENDOR Messungen gelten die gleichen Kriterien wie unter II.1. beschrieben wurde.

Da die ENDOR-Intensitäten aus Gründen unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten höchstens 1/10 der ESR-Intensitäten betragen, muß zudem noch eine große Radikalkonzentration angestrebt werden. Dabei sollte besonders

darauf geachtet werden, daß die Sättigungsenergie relativ klein bleibt.

Zur Aufnahme der ENDOR-Spektren mußte die Mikrowellenleistung zur Sättigung der ESR-Übergänge entsprechend der zu untersuchenden Probe variiert werden. Die Mikrowellen wurden mit einer Amplitude von 50 kHz bzw. 100 kHz moduliert. Das ENDOR-Spektrum wird mit einer bestimmten ENDOR-sweep power p_1 durchgefahren. Bei GENERAL-TRIPLE Experimenten wird zusätzlich eine pump-Frequenz mit p_2 = 0 dB angelegt.

III. Darstellung der Verbindungen

Käuflich erworben wurden: Brenzcatechin, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, 3-Isopropylbrenzcatechin, 4-Triphenylmethylbrenzcatechin, Triphenylzinnchlorid, Methylquecksilberhydroxid, Phenylquecksilberhydroxid.

1. Darstellung der Organozinn-Verbindungen

Die Darstellung von Tetraorganylzinn-Verbindungen gelingt nach Gleichung (1) über die entsprechenden Grignardverbindungen in absolutem Ether.

(1) $4\ RMgX + SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn + 4\ MgXCl$

Organozinnhalogenide werden entweder über die stufenweise Arylierung von Zinntetrachlorid nach Gleichung (2) oder durch die von K.A. Kocheshkov [61] bearbeitete Komproportionierung von Tetraorganylzinn-Verbindungen mit Zinnhalogeniden nach Gleichungen (3-5) dargestellt.

(2) $n\ RMgX + SnCl_4 \longrightarrow R_nSnCl_{4-n} + nMgXCl$

$n = 4$

(3) $3\ R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 4\ R_3SnCl$

(4) $R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 2\ R_2SnCl_2$

(5) $R_4Sn + 3\ SnCl_4 \longrightarrow 4\ RSnCl_3$

1.1. Darstellung von Bis(triphenylzinn)-oxid (8) [70]

15 g (39 mmol) Triphenylzinnchlorid werden in Diethylether gelöst und mit einem Überschuß an 20 %-iger KOH-Lösung 15 Minuten geschüttelt. Anschließend wird die etherische Phase über Calciumchlorid getrocknet und nach Entfernung des Ethers aus Petrolether 50/70 umkristallisiert.
Ausbeute: 10 g (72 %)
Fp.: 119° C (Lit. 118° C)

1.2. Darstellung von Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat

1.2.1. Tetra-p-Tolylzinn (21) [71]

Zu einer aus 9 g (0,37 g-Atome) Magnesium und 60 g (0,35 Mol) p-Bromtoluol in 150 ml Ether bereiteten Grignardlösung werden 9 g (35 mMol) Zinntetrachlorid, gelöst in 50 ml abs. Toluol, langsam zugetropft. Danach wird noch 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Der überschüssige Grignardansatz wird mit 10 %-iger Bromwasserstoffsäure hydrolisiert und das Reaktionsprodukt in Ether aufgenommen. Die Etherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das leicht bräunliche Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.
Ausbeute: 12 g (71 %)
Fp.: 231° C (Lit. 234° C)

1.2.2. p-Tolylzinntrichlorid (22) [72]

16 g (33,2 mMol) Tetra-p-tolylzinn und 26 g (0,1 Mol) Zinntetrachlorid werden im Bombenrohr 2 Std. auf 210° C erhitzt. Nach dem Öffnen des Bombenrohrs wird die braune Flüssigkeit destilliert.
Ausbeute: 16 g (38 %)
Sdp.: 132° C / 10 Torr (Lit. 156-157° C / 23 Torr)

1.2.3. p-Tolyltrispentafluorphenylzinn (23) [73]

10 g (31,6 mMol) p-Tolylzinntrichlorid in 50 ml Ether werden bei Raumtemperatur zu Pentafluorphenylmagnesiumbromid (122 mMol) gelöst in 200 ml abs. Ether langsam zugetropft. Danach wird noch 19 Std. unter Rückfluß gekocht. Das dunkelbraune Rohprodukt wird 2 mal aus n-Propanol umkristallisiert und bei 140° C / 0.01 Torr sublimiert.
Ausbeute: 4 g (18 %)
Fp.: 104° C (Lit. 107° C)

1.2.4. Tris(pentafluorphenyl)zinntrifluoracetat (1)

2 g (2,8 mMol) p-Tolyltrispentafluorphenylzinn und 1,5 ml Trifluoressigsäure werden 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird in Ether aufgenommen, die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen und anschliessend über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.
Ausbeute: 1,2 g (58 %)
Fp.: 118° C (Lit. 119-120° C) [74]

1.3. Darstellung von Trimesitylzinnhydroxid

1.3.1. Trimesitylzinnbromid (15) [56]

Zu einer aus 13,4 g (0,552 g-Atome) Magnesium und 100 g (0,522 Mol) Brommesitylen in 150 ml abs. Ether bereiteten Grignardlösung werden unter Kühlen und Rühren 36,5 g (83 mMol) Zinntetrabromid, gelöst in 100 ml abs. Ether, bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Danach wird mit 10 %-iger Bromwasserstoffsäure hydrolisiert und das Reaktionsprodukt in Ether aufgenommen. Die Etherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Der Ether wird abdestilliert und der gelbe Niederschlag aus Toluol umkristallisiert.
Ausbeute: 16 g (34,7 %)
Fp.: 174° C (Lit. 178° C)

1.3.2. Trimesitylzinnhydroxid (2) [58]

7 g (13 mMol) Trimesitylzinnbromid werden bei Raumtemperatur in 800 ml Ether gelöst und unter Rühren mit 20 ml konz. wässriger Ammoniaklösung versetzt, bis das Hydroxid auszufallen beginnt. Zur vollständigen Ausfällung wird mit Wasser verdünnt, die Reaktionsmischung weitere 3 Std. gerührt und danach filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bis keine Bromidionen mehr nachgewiesen werden können. Das Produkt wird bei +30° C und 0,1 Torr getrocknet. Die Substanz beginnt bei +74° C zu sintern.
Ausbeute: 5 g (80,6 %)

1.4. Darstellung von Dimesitylzinnoxid (3) [58]

2 g (4 mMol) Trimesitylzinnhydroxid werden in 200 ml Ethanol 6 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach mehreren Tagen fallen farblose längliche Kristalle aus.
Ausbeute: 1 g (67 %)
Fp.: 219-221° C

Das bei der Reaktion entstehende Mesitylen läßt sich gaschromatographisch qualitativ und quantitativ in den Mutterlaugen nachweisen (3 m 10 % XE-60-Säule; Temperaturprogramm +60 bis +150° C; 15° C/min).

1.5. Darstellung von Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid (5) und Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid (16)

Eine unter Stickstoffatmosphäre filtrierte Grignardlösung aus 10 g (0,412 g-Atome) Magnesium in 200 ml abs. Ether und 50 g (0,22 Mol) o-Trifluormethylphenylbromid in 100 ml abs. Ether wird langsam bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 10 g (38 mMol) Zinntetrachlorid in 100 ml abs. Toluol getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird danach mit 10 %-iger Bromwasserstoffsäure hydrolysiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück. Dies wird in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und auf eine saure Aluminiumoxid-Säule, Aktivitätsstufe I, gegeben. Die Säule wird mit einem Gemisch aus Chloroform / Tetrachlorkohlenstoff 30/70 eluiert. Das farblose Eluat besteht aus einem Gemisch von Tris(o-trifluormethylphenyl)zinnchlorid und Bis(o-trifluormethylphenyl)zinndichlorid. Tetrakis(o-trifluormethylphenyl)zinn konnte nicht nachgewiesen werden.
Die Lösungsmittel werden abdestilliert und das farblose Öl in Ethanol aufgenommen. Die Lösung wird mit 10 %-iger Natriumhydroxidlösung bis zum alkalischen pH-Bereich titriert. Der weiße gallertartige Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Petrolether 50 / 70 umkristallisiert. Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid ist auch in heißem Petrolether unlöslich. Es bilden sich farblose würfelförmige Kristalle von Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid.
Ausbeute: 3 g (14 %)
Fp.: 155-157° C

Der in Petrolether unlösliche Rückstand von Bis(o-trifluormethylphenyl)zinnoxid wird aus Ethanol umkristallisiert. Es bilden sich farblose längliche Kristalle.
Ausbeute: 1,5 g (9 %)
Fp.: 263° C

1.6. Darstellung von Bis[tris(m-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid

1.6.1. Tetrakis(m-trifluormethylphenyl)zinn (18) [62,63]

Die Grignardlösung aus 10 g (0,412 g-Atome) Magnesium und 50 g (0,22 Mol) m-Trifluormethylphenylbromid in 350 ml abs. Ether wird zu einer Lösung von 10 g (38 mMol) Zinntetrachlorid in 100 ml abs. Toluol langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 4 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann wie üblich aufgearbeitet. Der orangegelbe Niederschlag wird 2 mal aus Chloroform umkristallisiert.
Ausbeute: 22,4 g (84 %)
Fp.: 141° C (Lit. 142,7 - 144° C)

1.6.2. Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid (17)

18 g (25,7 mMol) Tetrakis(m-trifluormethylphenyl)zinn werden unter Stickstoff mit 2,23 g (8,6 mMol) Zinntetrachlorid im Bombenrohr abgeschmolzen und 8 Std. auf 220° C erhitzt. Danach wird das gelbliche Öl destilliert.
Ausbeute: 18,5 g (92 %)
Sdp.: 142° C / 0,05 Torr

1.6.3. Bis[tris(m-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid (4a)

6 g (10,2 mMol) Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid werden in 100 ml Ethanol gelöst und mit 10 %-iger Natriumhydroxidlösung bis zum alkalischen pH-Bereich titriert. Mit viel Wasser wird das Produkt vollständig ausgefällt, über Calciumchlorid getrocknet und aus Petrolether 50 / 70 umkristallisiert.
Ausbeute: 5 g (87 %)
Fp.: 119 - 122 ° C

1.7. Darstellung von Tris(m-trifluormethylphenyl)-zinnacetat (4b)

Eine Lösung von 4,96 g (15,3 mMol) Blei(II)acetat in 150 ml Eisessig wird zu einer Lösung von 18 g (30,5 mMol) Tris(m-trifluormethylphenyl)zinnchlorid in 200 ml Eisessig unter Rühren zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung weitere 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von viel Wasser wird ein weißer flockiger Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Reaktionsprodukt kristallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff um.
Ausbeute: 14 g (75 %)
Fp.: 123 - 125° C

1.8. Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid (6)

1.8.1. Tetra-o-anisylzinn (20) [66]

Die Grignardlösung aus 47 g (0,25 Mol) o-Bromanisol und 10 g (0,41 g-Atome) Magnesium in 200 ml abs. Ether wird unter Kühlen und Rühren langsam zu 13,4 g (0,05 Mol) Zinntetrachlorid in 100 ml abs. Toluol zugetropft. Danach wird 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufar-

beitung wird das Reaktionsgemisch aus n-Butanol umkristallisiert.
Ausbeute: 20 g (74 %)
Fp.: 171° C (Lit. 172-173° C)

1.8.2. Tri-o-anisylzinnchlorid (19)

20,3 g (37 mMol) Tetra-o-anisylzinn und 3,2 g (12 mMol) Zinntetrachlorid werden im Bombenrohr 4 Std. auf 210° C und weitere 3 Std. auf 180° C erhitzt. Die erkaltete Substanz wird aus Ethanol umkristallisiert.
Ausbeute: 19 g (81,5 %)
Fp.: 152 - 154° C

1.8.3. Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid (6)

18 g (38 mMol) Tri-o-anisylzinnchlorid werden in der gerade notwendigen Menge Ethanol gelöst. Danach wird mit 10 %-iger Natronlauge bis zum alkalischen pH-Bereich titriert und mit viel Wasser das Reaktionsprodukt vollständig ausgefällt. Aus Petrolether 50 / 70 kristallisiert man um.
Ausbeute: 16 g (92 %)
Fp.: 190 - 192° C

1.9. Darstellung von Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid

1.9.1. Tetra-p-anisylzinn (24)

Die Grignardlösung aus 93,5 g (0,5 Mol) p-Bromanisol und 17 g (0,7 g-Atome) Magnesium in 200 ml abs. THF wird zu 26 g (0,1 Mol) Zinntetrachlorid in 200 ml abs. Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur langsam zugegeben. Danach wird 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Produkt aus n-Butanol umkristallisiert.
Ausbeute: 22 g (40 %)
Fp.: 128° C (Lit. 130° C)

1.9.2. Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid (7)

8,5 g (15,5 mMol) Tetra-p-anisylzinn und 1,35 g (5,2 mMol) Zinntetrachlorid werden im Bombenrohr 4 Std. auf 210° C und weitere 3 Std. auf 180° C erhitzt. Das Tri-p-anisylzinnchlorid, das als gelbes Öl anfällt, wird in Ethanol gelöst und dann mit 10 %-iger Natronlauge bis zum alkalischen pH-Bereich titriert. Darauf wird mit viel Wasser das Oxid vollständig ausgefällt, abfiltriert, das Filtrat mit kaltem Methanol gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Substanz wird aus Petrolether 50 / 70 umkristallisiert.
Ausbeute: 7 g (74 %)
Fp.: 121 - 123° C

Tabelle 26: Analytische Daten der dargestellten Zinnverbindungen

	Verbindung Summenformel	Fp. (°C)	Sdp. (°C)	Mol.-Masse[a] Ber.	 Gef.		C (%)	H (%)	Cl (%)	Sn (%)	Lit.
8	$[(C_6H_5)_3Sn]_2O$	119				Ber.	60,39	4,22			70
	$C_{36}H_{30}OSn_2$ (716,02)	PE 50/70				Gef.	59,68	4,14			
21	$(p\text{-}H_3C\text{-}C_6H_4)_4Sn$	231									71
	$C_{28}H_{28}Sn$ (483,23)	Toluol									
22	$(p\text{-}H_3C\text{-}C_6H_4)SnCl_3$		132/	316	316 (ES)						72
	$C_7H_7Cl_3Sn$ (316,18)		10 Torr								
23	$(p\text{-}H_3C\text{-}C_6H_4)Sn(C_6F_5)_3$	104		712	712 (ES)						73
	$C_{25}H_7F_{15}Sn$ (711,00)	sublimiert									
1	$(C_6F_5)_3SnTFA$	118		734	734 (ES)	Ber.	32,78				74
	$C_{20}F_{18}O_2Sn$ (732,88)	Ethanol				Gef.	32,47				
15	Mes_3SnBr	174		557	557 (FD)	Ber.	58,31	5,98			56
	$C_{27}H_{33}BrSn$ (556,15)	Toluol				Gef.	58,21	6,04			
2	Mes_3SnOH	74		494	494 (FD)	Ber.	65,75	6,95			58
	$C_{27}H_{34}OSn$ (493,26)					Gef.	65,74	6,68			
3	$(Mes_2SnO)_3$	219-221		1118	1118 (ES)	Ber.	57,95	5,94		31,81	58
	$C_{54}H_{66}O_3Sn_3$ (1119,14)	Ethanol				Gef.	58,01	6,17		31,20	

[a] ES = Elektrospray, FD = Felddesorption

Verbindung Summenformel	Fp. (°C)	Sdp. (°C)	Mol.-Masse [a] Ber.	Gef.		C (%)	H (%)	Cl (%)	Sn (%)	Lit.
5 $[(o\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$ $C_{42}H_{24}F_{18}OSn_2$ (1123,85)	155-157 PE 50/70		1124	1124 (ES)	Ber. Gef.	44,89 45,07	2,15 2,21			
16 $[(o\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_2SnO]_3$ $C_{42}H_{24}F_{18}O_3Sn_3$ (1274,70)	263 Ethanol		1129 M^+-R	1128 (FD) M^+-R	Ber. Gef.	39,58 39,57	1,90 1,97		27,93 29,0	
18 $(m\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_4Sn$ $(C_{28}H_{16}F_{12}Sn$ (699,11)	141 $CHCl_3$			681 (ES) M^+-F	Ber. Gef.	48,10 48,29	2,31 2,34			62,63
17 $(m\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_3SnCl$ $C_{21}H_{12}ClF_9Sn$ (589,45)		142/ 0,05 Torr	590	590 (ES)	Ber. Gef.	42,79 43,28	2,05 2,17			
4a $[(m\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_3Sn]_2O$ $C_{42}H_{24}F_{18}OSn_2$ (1123,85)	119-122 PE 50/70		1124	1123 (FD)	Ber. Gef.	44,88 44,66	2,15 2,22			
4b $(m\text{-}F_3C\text{-}C_6H_4)_3SnAc$ $C_{23}H_{15}F_9O_2Sn$ (613,04)	123-125 CCl_4		614	614 (FD)	Ber. Gef.	45,06 45,17	2,47 2,43			
20 $(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_4Sn$ $C_{28}H_{28}O_4Sn$ (547,22)	171 n-Butanol				Ber. Gef.	61,46 61,62	5,16 5,34			66
19 $(o\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4)_3SnCl$ $C_{21}H_{21}ClO_3Sn$ (475,54)	152-154 Ethanol		476	476 (ES)	Ber. Gef.	53,04 52,98	4,45 4,58	7,46 7,46		

Verbindung Summenformel	Fp. (°C)	Sdp. (°C)	Mol.-Masse [a] Ber.	 Gef.		C (%)	H (%)	Cl (%)	Sn (%)	Lit.
6 [(o-H_3CO-C_6H_4)$_3$Sn]$_2$O	190-192		898	898 (FD)	Ber.	56,29	4,72			
$C_{42}H_{42}O_7Sn_2$ (896,17)	PE 50/70				Gef.	56,41	4,81			
24 (p-H_3CO-C_6H_4)$_4$Sn	128				Ber.	61,46	5,16			
$C_{28}H_{28}O_4Sn$ (547,22)	n-Butanol				Gef.	61,27	5,22			
7 [(p-H_3CO-C_6H_4)$_3$Sn]$_2$O	121-123		898	898 (FD)	Ber.	56,29	4,72			
$C_{42}H_{42}O_7Sn_2$ (896,17)	PE 50/70				Gef.	56,37	4,78			

[a] Berechnet für ^{120}Sn.

2. Darstellung von o-Phenylen-dioxy-diarylzinn-Verbindungen

2.1. 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-phenylendioxy-bis(o-trifluormethylphenyl)-(methanol)-Zinn(IV) (10)

1 g (0,89 mMol) Bis[tris(o-trifluormethylphenyl)zinn]-oxid und 0,4 g (1,8 mMol) 3,5-Di-tert.-butylbrenzcatechin werden separat in Ethanol gelöst. Die Lösungen beider Reaktionspartner werden abfiltriert, miteinander vermischt und 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiteren 24 Std. Stehenlassen an der Luft wird zu der bräunlichen Lösung soviel Wasser zugegeben, bis ein Niederschlag ausfällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol. Es fallen farblose längliche Kristalle aus, die an der Luft schnell milchig trüb werden. Die Substanz ist in allen üblichen organischen Solventien gut löslich, verfärbt sich aber mit der Zeit in Lösung unter Sauerstoffzutritt und Lichteinwirkung.

Ausbeute: 0,9 g (69,7 %)

Zers.-Temp.: 278 - 280° C

$C_{28}H_{28}F_6O_2Sn$ (629,21) und 3 Moleküle Methanol (s. III.4.)
$C_{31}H_{40}F_6O_5Sn$ (725,33)

Ber.	C 51,33 %	H 5,56 %
Gef.	C 51,37 %	H 5,65 %

2.2. 3,5-Di-tert.-butyl-o-phenylendioxy-bis-p-anisylzinn (11)

0,23 g (0,26 mMol) Bis(tri-p-anisylzinn)-oxid werden in der gerade notwendigen Menge Ethanol gelöst. Dann werden 0,11 g (0,5 mMol) 3,5-Di-tert.-butylbrenzcatechin unter Rühren zugegeben. Nach ca. 1 Tag fällt ein mikrokristalliner Niederschlag aus. Dieser wird abgesaubt und über Calcium-

chlorid getrocknet.
Ausbeute: 0,12 g (83 %)
Zers.-Temp.: 301 - 305° C

$C_{28}H_{34}O_2Sn$ (521,272)

Ber.	C 60,79 %	H 6,19 %
Gef.	C 60,58 %	H 6,07 %

2.3. 3,5-Di-tert.-butyl-o-phenylendioxy-bis-o-anisyzinn (12)

0,5 g (0,56 mMol) Bis(tri-o-anisylzinn)-oxid und 0,24 g (1,08 mMol) 3,5-Di-tert.-butylbrenzcatechin werden wie unter 2.2. beschrieben zur Reaktion gebracht und analog aufgearbeitet. Es bilden sich farblose Kristalle.
Ausbeute: 0,25 g (81 %)
Zers.-Temp.: 290 - 294° C

$C_{28}H_{34}O_2Sn$ (521,272)

Ber.	C 60,79 %	H 6,19 %
Gef.	C 60,65 %	H 6,15 %

3. Darstellung von 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)brenzcatechin [75]

3.1. 2,6-Di-tert.-butyl-4-(triphenylmethyl)phenol

18,2 g (0,07 Mol) Triphenylcarbinol werden bei Raumtemperatur in der eben notwendigen Menge Eisessig ca. 3 l gelöst. Dann werden 10,5 g (0,07 Mol) 2,6-Di-tert.-butylphenol zugegeben und langsam unter Rühren 24 ml konz. Schwefelsäure zugetropft. Nach 4 - 6 Std. färbt sich die Lösung tief rotbraun. Aus der Reaktionslösung werden nach 3 - 5 Tagen die gelblichen Kristalle abgesaugt. Nach Waschen mit wenig Eisessig wird aus Ethanol umkristallisiert.
Ausbeute: 17 g (54 %)
Fp.: 174° C (Lit. 117,5 - 119° C)

3.2. 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)benzochinon-(1,2)

Zu einer Lösung von 6 g (13,5 mMol) des obigen Phenols in 3 l Eisessig werden auf einmal 60 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung tief rot. Aus der Reaktionsmischung wird nach 2 Std. mit viel Wasser eine grünliche Substanz ausgefällt. Das Produkt wird nach gründlichem Trocknen 2 mal aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält grüne bis rötlich schimmernde Kristalle.
Ausbeute: 3,7 g (67,5 %)
Fp.: 224° C

3.3. 3-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)brenzcatechin

Eine Lösung von 1,22 g (3 mMol) des obigen Benzochinons in 150 ml Toluol wird am Platin-Kontakt hydriert. Die ursprünglich grüne Lösung entfärbt sich im Verlauf der Wasserstoffaufnahme. Die Gesamtaufnahme an Wasserstoff beträgt 67,2 ml. Danach wird die Lösung unter Sauerstoffausschluß vorsichtigt eingeengt und das Brenzcatechin isoliert.
Ausbeute: 1,1 g (89,7 %)
Fp.: 178° C

4. Darstellung von 3,6-Di-tert.-butylbenzochinon-(1,2) [76]

4.1. Titanbrenzcatechat-Katalysator

Eine Mischung aus 11 g (58 mMol) frisch destilliertes Titantetrachlorid und 13,7 g (124,5 mMol) Brenzcatechin werden in 80 ml Xylol 20 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Xylol gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 12 g (78 %)
Fp.: > 360° C

$C_{12}H_8O_4Ti$ (264,09)

Ber.	C 54,58 %	H 3,05 %
Gef.	C 55,28 %	H 3,39 %

4.2. 3,6-Di-tert.-butylbenzochinon-(1,2)

Im Autoklav werden 22 g (0,2 Mol) Brenzcatechin, 60 ml Xylol, 2 g Titanbrenzcatechat und 22,4 g (0,4 Mol) Isobutylen vermischt. Die Reaktionsmischung wird 12 Std. auf 150° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die dunkelbraune Lösung abfiltriert. Nach einigen Tagen fällt ein grüner Niederschlag aus, der aus Petrolether 50 / 70 umkristallisiert wird.

Ausbeute: 5 g (11,3 %)

Fp.: 140 - 143° C

$C_{14}H_{20}O_2$ (220,312)

Ber.	C 76,33 %	H 9,15 %
Gef.	C 76,31 %	H 9,27 %

IR (KBr): ν (C=O) 1680 s

^{1}H-NMR in $CDCl_3$

$\delta_{C\underline{H}}$ 6,78 ppm, $\delta_{C\underline{H}_3}$ 1,23 ppm

C. LITERATURVERZEICHNIS

1) H.B. Stegmann und K. Scheffler, Chem.Ber. 103, 1279 (1970)

2) W. Uber, Dissertation, Universität Tübingen 1977

3) H.B. Stegmann, W. Uber und K. Scheffler, Z.Anal.Chem. 286, 59 (1977)

4) W. Uber, J. Strähle, H.B. Stegmann und K. Scheffler, Z.Naturforsch. 32, 355 (1977)

5) H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, J.Organomet.Chem. 72, 41 (1974)

6) H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider und K. Scheffler, J.Organomet.Chem. 101, 145 (1975)

7) H.B. Stegmann, R. Schrade, H. Saur, P. Schuler und K. Scheffler, J.Organomet.Chem. 214, 197 (1981)

8) J. Spanget-Larsen, Int.J.Quantum Chem. 18, 365 (1980)

9) N. Bjerrum, Kgl.Danske Videnskab Selskab 7, No.9 (1926)

10) E. Price: Solvation of Electrolytes and Solution Equilibria, in J.J. Lagowski (editor): The Chemistry of Non-Aqueous Solvents. Academic Press, New York, London 1966, Vol. I, 67.

11) F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

12) S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg und G.C. Robinson, J.Am.Chem.Soc. 76, 2597 (1954)

13) H. Sadek und R.M. Fuoss, J.Am.Chem.Soc. 76, 5897 (1954)

14) R. Fuoss, J.Chem.Educ. 32, 527 (1955)

15) M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972 / 1974.

16) J. Smid. Angew.Chem. 84, 127 (1972)

17) J.E. Gordon: The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1975.

18) M.R. Arick, J.A.M. van Broekhoven, F.W. Pijpers und E. de Boer, J.Am.Chem.Soc. 94, 7531 (1972)

19) M.T. Jones und R.H. Ahmed,
J.Phys.Chem. 84, 2913 (1980)

20) C. Reichardt: Solvents Effects in Organic Chemistry.
Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida,
Basel 1979.

21) N.M. Atherton und S.I. Weissman,
J.Am.Chem.Soc. 83, 1330 (1961)

22) N. Hirota, J.Phys.Chem. 71, 127 (1967)

23) W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius und R. Biel,
J.Phys.Chem. 83, 3402 (1979)

24) V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous
Solutions. Springer Verlag, Wien, New York 1968.

25) R.S. Drago, K.F. Purcell: Non Aqueous Solvent Systems.
Academic Press, London, New York 1965.

26) V. Gutmann: The Donor-Acceptor Approach to Molecular
Interactions. Plenum Press, New York 1978.

27) U. Mayer, Pure & Appl. Chem. 51, 1697 (1979)

28) H. Hayat und B.L. Silver, J.Phys.Chem. 77, 72 (1973)

29) H.M. McConnell, J.Chem.Phys. 24, 632 (1956)

30) K. Scheffler und H.B. Stegmann: Elektronenspinresonanz.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

31) C. Heller und H.M. McConnell, J.Chem.Phys.32, 1535 (1960)

32) D.R. Eaton, Inorg.Chem. 3, 1268 (1964)

33) K. Kuwata, Y. Shimizu,
Bull.Chem.Soc. Japan 42, 864 (1969)

34) J. Pilar, J.Phys.Chem. 74, 4029 (1970)

35) J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh,
J.Am.Chem.Soc. 90, 4201 (1968)

36) J. Spanget-Larsen, Theor.Chim.Acta 47, 315 (1978)

37) G. Feher, Phys.Rev. 103, 500 (1956)

38) U. Weber, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1980

39) W.P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns.
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.

40) W.T. Dixon, M. Moghimi, D. Murphy,
J.Chem.Soc. Faraday Trans. II, 70, 1713 (1974).

41) H.B. Stegmann, K. Scheffler, U. Weber und P. Schuler, J.Magn.Resonance 54, 521 (1983)

42) S.G. Kukes, A.I. Prokof'ev, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov, E.D. Korniets, D.N. Kravtsov und M.I. Kabachnik, Dokl.Akad.Nauk SSR. 229, 877 (1976)

43) H.J. Emeléus und J.J. Zuckerman, J.Organomet.Chem. 1, 328 (1964)

44) M. O'Hara, R. Okawara und Y. Nakamura, Bull.Chem.Soc. Japan 38, 1379 (1965)

45) G.A. Razuvaev, V.A. Tsjarjapkin, L.V. Gorbunova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov und E.S. Klimov, J.Organomet.Chem. 174, 47 (1979)

46) P.J. Smith, R.F.M. White und L. Smith, J.Organomet.Chem. 40, 341 (1972)

47) R.C. Poller und J.N.R. Ruddick, J.Chem.Soc. (A) 1969, 2273

48) R.C. Poller, J.N.R. Ruddick, M. Thevarasa und W.R. McWhinnie, J.Chem.Soc. (A) 1969, 2327

49) E.N. Gladyshev, P.Y. Bayushkin, G.A. Abakumov und E.S. Klimov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1978, 176

50) D. Weir, D.A. Hutchinson, J. Russell und J.K.S. Wan, Can.J.Chem. 60, 703 (1982)

51) J. Halfpenny und R.W.H. Small, Acta Cryst. 34, 3758 (1978)

52) A.J. Canty, C.L. Raston und A.H. White, Austral.J.Chem. 31, 677 (1978)

53) A.J. Canty, A. Marker und B.M. Gatehouse, J.Organomet.Chem. 88, C 31 (1975)

54) G. Holan, Tetrahedron Lett. 18, 1985 (1966)

55) G. Bähr und S. Pawlenkov, Organo-Zinn-Verbindungen, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13/6, S. 304 ff.

56) I. Lapkin und V.A. Sedel'nikova, J.General.Chem.USSR, 30, 2753 (1960)

57) C.D. Schaeffer und J.J. Zuckerman,
J.Organomet.Chem. 55, 97 (1973)
58) U. Weber, N. Pauls, W. Winter und H.B. Stegmann,
Z.Naturforsch. 37b, 1316 (1982)
59) H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer,
Angew.Chem. 93, 622 (1981)
60) W.L. Duax, L.M. Weeks und D.C. Rohrer,
Top.Stereochem. 9, 271 (1976)
61) K.A. Kocheshkov, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 996 (1929)
62) R.G. Neville, Can.J.Chem. 41, 814 (1963)
63) A. Stern und E.I. Becker, J.Organ.Chem. 29, 3221 (1964)
64) B.F.E. Ford und J.R. Sams, J.Organomet.Chem.31, 47 (1971)
65) M.J. Janssen, J.G.A. Luijten und G.J.M. van der Kerk,
Rec.trav.chim. 82, 90 (1963)
66) I.I. Lapkin, V.A. Dumler und E.S. Ponosova,
J.General Chem. USSR, 41, 128 (1971)
67) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie,
Band I/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.
68) Organikum, 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1977.
69) F. Meyer und G. Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939)
70) E. Friebe und H. Kelker, J.anal.Chem. 192, 267 (1963)
71) P. Pfeiffer, Z.f.anorg.Chem. 68, 122 (1910)
72) K.A. Kocheshkov und M.M. Nadj,
Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 717 (1934)
73) R.D. Chambers und T. Chivers, J.Chem.Soc. 1964, 4782
74) N.N. Bochkarev, S.P. Korneva, L.P. Maiorova,
V.A. Kuznetsov und N.S. Vyazankin,
J.General Chem. USSR, 44, 293 (1974)
75) R. Mayer, Dissertation, Universität Tübingen 1959
76) I.S. Belostotskaya, N.L. Komissarova, E.V. Dzhuaryan
und V.V. Ershov,
Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1972, 1594

LEBENSLAUF

Ulrich Reiner Weber

geboren am 15. Februar 1951
in Stuttgart

Eltern: Reinhold Weber, Graphiker
Hildegard Weber, geb. Kastner

Schulbesuch

1958 - 1962	Grundschule in Stuttgart-Sillenbuch
1962 - 1971	Eberhard-Ludwigs-Gymnasium Stuttgart Reifezeugnis vom 15.06.1971

Studium

ab WS 1971/72	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
Mai 1975	Diplom-Vorexamen
Dez. 1979	Diplom-Hauptexamen
Feb. 1980 - Okt. 1980	Diplomarbeit über das Thema: "Untersuchung von paramagnetischen Ionenpaaren aus o-Semichinonen und Triorganylzinn-Verbindungen"
Nov. 1980 - Febr.1984	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.B. Stegmann am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - E. Breitmaier -
G. Gauglitz - F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -
M. Hanack - V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack -
H. Krüger - D. Krug - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz -
H. Mauser - H. Meier - E. Müller - H. Oberhammer - D. Oelkrug -
H. Pauschmann - G. Pausewang - W. Pracht - A. Rieker -
W. Rüdorff - W. Rundel - K. Scheffler - F.F. Seelig -
H.B. Stegmann - J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.